

Poröse Polymer- und Kohlenstoff-basierte TiO₂ Nanokomposite

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Oxana Mechling (geb. Gaer)

geboren in Dshetygara

Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2011 bis April 2014 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Mathias Ulbricht am Institut für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 13.10.2015

Gutachter: Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Prof. Dr. Christian Mayer

Vorsitzende: Prof. Dr. Bettina Siebers

Meinen Eltern in Liebe gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1 Titandioxid	5
2.2 Nanopartikel Dispersionen	6
2.3 Hansen-Löslichkeits-Parameter	9
2.4 Polystyrol	11
2.4.1 Radikalische Polymerisation	12
2.4.2 Radikalische Copolymerisation	14
2.4.3 Vernetzung von Styrol mit Divinylbenzol	16
2.5 Emulsionspolymerisation	17
2.5.1 Pickering Emulsionspolymerisation	20
2.5.2 Goodwin Verfahren	22
2.6 Poröse Materialien	23
2.6.1 Monolithe	25
2.6.2 Ugelstad Verfahren	26
2.7 Nanokomposite	27
2.8 Pyrolyse	28
3. Zielsetzung und Konzept	31
3.1 Zielsetzung und Konzept der Arbeit	31
3.2 Praktische Vorgehensweise	32
4. Experimenteller Teil	37
4.1 Titandioxid-Nanopartikel Dispersionen	37
4.1.1 Verwendende Titandioxid-Nanopartikel	37
4.1.2 Präparation der Titandioxid-Nanopartikel Dispersionen	38
4.1.3 Charakterisierung der Titandioxid-Nanopartikel Dispersionen	39
4.1.3.1 Visuell	39
4.1.3.2 Brechungsindex	39
4.1.3.3 Dynamische Viskosität	40
4.1.3.4 Dynamische Lichtstreuung	40
4.1.4 Berechnungen der HSP der Nanopartikel	41
4.2 Synthese der porösen Polymere	42
4.2.1 Imprägnierung mit Nanopartikel	42
4.2.1.1 Saat-Latex Synthese nach Goodwin	42

4.2.1.2	Ugelstad-Synthese	43
4.2.1.3	Synthese von TiO ₂ -Nanokomposite	44
4.2.2	Pickering Emulsionspolymerisation	45
4.2.3	Monolith Synthese	46
4.2.3.1	Kriterien zur Auswahl von Lösungsmittelgemischen als Porogen	47
4.3	Pyrolyse der porösen Polymere	48
4.4	Charakterisierung der Kohlenstoff-basierten Nanokomposite	49
4.4.1	Bestimmung der Oberfläche über die BET-Isotherme	49
4.4.2	Elementaranalyse	51
4.4.3	Thermogravimetrie	51
4.4.4	Rasterelektronenmikroskopie	51
5.	Ergebnisse	53
5.1	Titandioxid-Nanopartikel-Dispersionen	53
5.1.1	Ermittlung der optimalen Dispergierbedingungen	53
5.1.2	Erste Testreihe	54
5.1.3	Zweite Testreihe	60
5.2	Ergebnisse der Imprägnierung der porösen Polymere	67
5.2.1	Goodwin Emulsionspolymerisation	67
5.2.2	Ugelstad Synthese	67
5.2.3	Imprägnierung mit Titandioxid-Nanopartikel	68
5.3	Pickering Emulsionspolymerisation	71
5.3.1	Vergleich der unterschiedlichen P90 und P25 TiO ₂ -Nanopartikel-Konzentration während der Synthese	71
5.3.1.1	Charakterisierung der TiO ₂ (P90)-Polystyrol-Komposite	71
5.3.1.2	Charakterisierung der TiO ₂ (P25)-Polystyrol-Komposite	73
5.3.2	Vergleich der unterschiedlichen P90 und P25 TiO ₂ -Nanopartikel-Konzentration während der Styrol-VPS-Copolymer-Synthese	75
5.3.2.1	Charakterisierung der TiO ₂ (P90)-P(S-co-VPS)-Komposite	75
5.3.2.2	Charakterisierung der TiO ₂ (P25)-P(S-co-VPS)-Komposite	77
5.3.3	Vergleich der P90 und P25 TiO ₂ -Nanopartikel während der P(S-co-M)-Synthese	79
5.3.3.1	Charakterisierung der TiO ₂ (P90)-P(S-co-M)-Komposite	79
5.3.3.2	Charakterisierung der TiO ₂ (P25)-P(S-co-M)-Komposite	81
5.3.4	Zusammenfassung der P(S-co-M)-Synthese	83
5.3.5	Charakterisierung der TiO ₂ (P25)-Polystyrol-Komposite	85
5.4	Monolith Synthese	86
5.4.1	Vorversuch: Monolith-Synthese ohne Nanopartikel	86
5.4.1.1	Charakterisierung der DVB-Monolithe	86
5.4.1.2	Charakterisierung der DVB/S-Monolithe	88
5.4.2	Vergleich der P25 und T 805 TiO ₂ -Nanopartikel während Monolith Synthese	89
5.4.2.1	Charakterisierung der TiO ₂ (P25)-DVB-Komposite	89
5.4.2.2	Charakterisierung der TiO ₂ (P25)-DVB/PS-Komposite	91
5.4.2.3	Charakterisierung der TiO ₂ (T 805)-DVB-Komposite	93
5.4.2.4	Charakterisierung der TiO ₂ (T 805)-DVB/PS-Komposite	94

5.4.3	Auswahl der Lösungsmittelgemische als Porogen	95
5.4.3.1	Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB-Komposite	99
5.4.3.2	Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/PS-Komposite	101
5.4.3.3	Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{T 805})$ -DVB-Komposite	102
5.4.3.4	Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{T 805})$ -DVB/PS-Komposite	103
5.4.4	Einsatz der VBS während der Monolith Synthese für die Stabilisierung von $\text{TiO}_2(\text{P25})$ Nanopartikel	104
5.5	Pyrolyse	106
5.5.1	Pyrolyse mit $\text{TiO}_2(\text{P25})$ imprägnierten porösen Polymeren	106
5.5.1.1	Pyrolyse des Polymers <i>UG 10</i>	106
5.5.1.2	Pyrolyse des TiO_2 -PS-Komposites <i>UG 10</i> TiO_2 ohne Oleum-Zusatz	108
5.5.1.3	Pyrolyse des TiO_2 -PS-Komposites <i>UG 10</i> TiO_2 mit Oleum-Zusatz	109
5.5.2	Pyrolyse der TiO_2 -PS-Komposite aus der Pickering Synthese	111
5.5.2.1	Pyrolyse des TiO_2 -PS-Komposites <i>PE 025</i> ohne Oleum-Zusatz	111
5.5.2.2	Pyrolyse des TiO_2 -PS-Komposites <i>PE 025</i> mit Oleum-Zusatz	112
5.5.3	Pyrolyse der TiO_2 -Monolithe	113
5.5.3.1	Pyrolyse der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB-Komposite mit Oleum-Zusatz	114
5.5.3.2	Pyrolyse der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/PS-Komposite mit Oleum-Zusatz	115
5.5.3.3	Pyrolyse der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/VBS-Komposite mit Oleum-Zusatz	116
5.5.3.4	Pyrolyse der $\text{TiO}_2(\text{T805})$ -DVB-Komposite mit Oleum-Zusatz	119
5.5.3.5	Pyrolyse der $\text{TiO}_2(\text{T805})$ -DVB/PS-Komposite mit Oleum-Zusatz	121
6.	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	125
6.1	Titandioxid-Nanopartikel-Dispersionen	125
6.1.1	Ermittlung der optimalen Dispergierbedingungen	125
6.1.2	Vergleich der ersten und der zweiten Versuchsreihe	126
6.1.3	Schlussfolgerung der ersten und der zweiten Versuchsreihen	133
6.2	Imprägnierung der porösen Polymere	135
6.2.1	Goodwin Emulsionspolymerisation	135
6.2.2	Ugelstad Synthese	136
6.2.3	Imprägnierung mit Titandioxid-Nanopartikel	136
6.3	Pickering Emulsionspolymerisation	138
6.3.1	Vergleich der unterschiedlichen P90 und P25 TiO_2 -Nanopartikel-Konzentrationen während der Synthese	138
6.3.2	Vergleich der unterschiedlichen P90 und P25 TiO_2 -Nanopartikel-Konzentrationen während der P(S-co-VPS)-Synthese	140
6.3.3	Vergleich der P90 und P25 TiO_2 -Nanopartikel während der P(S-co-M)-Synthese	141
6.3.4	Zusammenfassung der P(S-co-M)-Synthese	143
6.4	Monolith Synthese	144
6.4.1	Monolith-Synthese ohne Nanopartikel	144
6.4.2	Vergleich der P25 und T 805 TiO_2 -Nanopartikel während der Monolith Synthese	145
6.4.3	Auswahl der Lösungsmittelgemische als Porogen	147
6.4.4	Einsatz der VBS während der Monolith Synthese für die Stabilisierung von $\text{TiO}_2(\text{P25})$ Nanopartikel	148

6.4.5	Schlussfolgerung der Monolith Synthese	150
6.5	Pyrolyse	151
6.5.1	Pyrolyse mit TiO ₂ (P25) imprägnierten porösen Polymeren	152
6.5.2	Pyrolyse der TiO ₂ -PS-Komposite aus der Pickering Synthese	154
6.5.3	Pyrolyse der TiO ₂ -Monolithe	155
6.6	Zusammenfassung der Pyrolyseexperimente	156
7.	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	158
8.	<i>Literatur</i>	161
9.	<i>Anhang</i>	170
9.1	Abbildungsverzeichnis	170
9.2	Tabellenverzeichnis	173
9.3	Abkürzungsverzeichnis	175
9.4	Zusätzliche Daten	177
9.5	Liste der verwendeten Chemikalien	190
9.6	Publikationsliste	191
9.6.1	Publikationen	191
9.6.2	Poster	191
9.7	Lebenslauf	192
9.8	Erklärung	193
9.9	Danksagung	194

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist ein Teil des Forschungsprojektes *NETZ* (Nano_Energie_Technik_Zentrum). Eines der Ziele dieses Projektes ist die Verbesserung von Brennstoffzellensystemen. Eine Brennstoffzelle wandelt die im Wasserstoff gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie um. Dabei werden keine CO₂-Emissionen und Schadstoffe produziert, nur Wasser. Somit gilt die Brennstoffzellentechnologie hinsichtlich einer CO₂-ärmeren zukünftigen Energiewirtschaft und zur Herabsetzung der weltweiten Klimaerwärmung, momentan als eine der aussichtreichsten zukünftigen Energiewandlungssysteme.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-basierten Titandioxid-Nanopartikel-Kompositen. Durch die Verknüpfung der Energietechnik mit der Nanotechnologie, sollen die Kohlenstoff-basierte Metalloxid-Nanopartikel-Komposite die Kosten der Produktion senken und die Lebensdauer der Brennstoffzelle erhöhen. Im ersten Teil der Arbeit wurden Nanopartikel-Dispersionen systematisch untersucht. Dazu wurden insgesamt vier Nanopartikeltypen: *AEROXIDE*[®] TiO₂ P25 (P25), *AEROXIDE*[®] TiO₂ P90 (P90), *AEROXIDE*[®] TiO₂ PF2 (PF2) und *AEROXIDE*[®] TiO₂ T805 (T805) der Firma *Evonik* analysiert. Es wurden zwei Versuchsreihen, jeweils bestehend aus einem dreistufigen Verfahren durchgeführt. Dabei wurden die Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel mit Hilfe der Hansen-Löslichkeitsparameter ermittelt und somit für jeden Nanopartikeltyp mindestens ein geeignetes Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch ausgewählt, das zur noch besseren Dispersionsqualität führte, als mit dem ursprünglichen Satz von Lösungsmitteln. Im zweiten Teil der Arbeit erfolgte die Synthese der Nanokomposite über drei unterschiedliche Synthesewege. Der erste Syntheseansatz basierte auf der Imprägnierung des, durch das Zweischritt-Quellverfahren nach *Ugelstad* gewonnenen, porösen Polymers mit der Nanopartikel-Dispersion. Als zweiter und dritter Syntheseansatz wurden die „*in-situ*“-Verfahren: *Pickering* Emulsionspolymerisation sowie die Monolith Synthese eingesetzt. Die Synthese und das Einbinden von Titandioxid-Nanopartikel in die Polymermatrix waren in allen Fällen erfolgreich. Die so entstandenen Nanokomposite wurden mit REM, TGA und der Messung der BET-Isotherme untersucht. Anschließend wurden diese Nanokomposite mit Oleum, sowie ohne Oleum-Zugabe pyrolysiert und so neuartige poröse Kohlenstoff-basierte Nanokomposite erzeugt. Diese wurden erneut mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme charakterisiert. Insgesamt hat diese Arbeit neue Einblicke in verschiedene Möglichkeiten verschafft, um Nanopartikel ohne Vorfunktionalisierung in poröse Materialien zu integrieren.

1. Einleitung

Der weltweite Energieverbrauch steigt stets (s. *Abbildung 9.1* im Anhang 9.4). Dafür gibt es zwei Hauptgründe: Weltbevölkerungswachstum und steigender Pro-Kopf-Energieverbrauch. Laut Prognosen sollte die Weltbevölkerung bis 2050 von derzeit 7 Mrd. auf 11 Mrd. anwachsen. Gleichzeitig führen der hohe Lebensstandard der Industriestaaten und das Wirtschaftswachstum in Asien dazu, dass immer mehr Energie benötigt und verbraucht wird.^[1] Allerdings kommen von 100 % eingesetzter Primärenergie nur etwa 33 % als Strom beim Verbraucher an. Die restliche Energie geht als Abwärme und Netzverluste verloren. Außerdem führt die Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Energieerzeugung zu Kohlendioxid-Emissionen (s. *Abbildung 1.2* im Anhang 9.4). Dies führt wiederum zur Erwärmung der Erdatmosphäre und dadurch zu globalen Klimaveränderungen. Außerdem sind die Vorräte fossiler Energieträger nicht unendlich; im Gegenteil diese Ressourcen, wie z.B. Erdöl oder Erdgas nehmen rapide ab. Von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) werden die weltweiten Reserven an konventionellen Energierohstoffen gegenwärtig auf 34.735 Exajoule ($=10^{18}$ Joule) geschätzt. Das entspricht dem 90-fachen Weltprimärenergieverbrauch an den fossilen Brennstoffen im Jahr 2007. Allerdings hängt die langfristige Verfügbarkeit nicht nur von den Reserven an Primärenergieträgern, sondern auch von der jährlichen Entnahme aus den Lagerstätten ab. Um die statistische Reichweite der Energieträger zu berechnen, dividiert man die Reserven insgesamt durch die aktuelle Fördermenge. Demnach beträgt die statistische Reichweite von Erdöl weltweit nur 42 Jahre, für Erdgas 61 Jahre, für Steinkohle 129 Jahre und für Braunkohle 286 Jahre, bezogen auf die Förderung des Jahres 2007. Uran ist weltweit noch gut 70 Jahre verfügbar, bezogen auf die Reserven im Jahr 2005.^[1,2] Das bedeutet, dass auf die umweltverträglichen Alternativen zurückgegriffen werden muss, um den zukünftigen Energiebedarf sinnvoll decken und um weitere Klimaschäden verhindern zu können. Die Brennstoffzellentechnologie stellt so eine Alternative dar. Die erste Brennstoffzelle wurde bereits vor über 175 Jahren, 1838 von *Christian Friedrich Schönbein* (1799-1868) an der *Universität Basel* entdeckt. Seitdem wurden zwar viele Arbeiten über die verschiedenen Brennstoffzellen veröffentlicht, jedoch erst in den neunziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts wurden diese Arbeiten intensiviert. Insbesondere in den letzten zwei Jahrzehnten hat das Interesse am Einsatz der Brennstoffzellentechnologien schlagartig zugenommen.^[3] Ein wesentlicher Vorteil der Brennstoffzelle, gegenüber den anderen erneuerbaren Energieträgern, liegt in ihrer Fähigkeit die chemisch gespeicherte Energie direkt in elektrische Energie umwandeln zu können. Konventionelle Stromerzeuger benötigen hingegen meist einen

mehrstufigen Umwandlungsprozess. Außerdem treten weder Schadstoff- noch Lärmemissionen auf, als Abfallprodukt entsteht nur Wasser bzw. Wasserdampf.^[4] Allerdings wird die Brennstoffzellentechnik bislang kaum im alltäglichen Verbrauch eingesetzt. Die Brennstoffzellen werden hauptsächlich in speziellen Anwendungen wie z.B. in der Raumfahrt verwendet. Grund hierfür sind die kostenintensive Produktion und eine für den Dauereinsatz oft unzureichende Lebensdauer. Es liegt daran, dass die komplexen elektrochemischen Prozesse innerhalb der Brennstoffzelle besondere Anforderungen an die zu verarbeitenden Materialien stellen. Diese Tatsache führt zur Verwendung von neuartigen Nanokompositsystemen als Ausgangsmaterialien für die Herstellung einzelner Brennstoffzellenkomponenten. Durch die Verknüpfung der Brennstofftechnik mit nanotechnologischen Innovationen, soll in der Zukunft die Lebensdauer der Brennstoffzellen erhöht, sowie eine Reduktion der Herstellungskosten erreicht werden. Um die bisherigen Grenzen der Produktionstechnologien zu überwinden, um neuartige, leistungsfähigere Brennstoffzellen prozesssicher und wirtschaftlich herzustellen, werden industrietaugliche Verfahren benötigt. Dazu sollen die Eigenschaften von Nanopartikel und ihre Wechselwirkungen untereinander sowie mit anderen Materialien kontrolliert eingestellt werden. Um eine schnelle Umsetzung der Ergebnisse vom Labormaßstab über Pilotanlagen in die industrielle Praxis sicherzustellen, müssen Forschungseinrichtungen und Industrieunternehmen zusammenarbeiten. Ein Teil dieser Zusammenarbeit erfolgt bereits im Rahmen des vom *Center for Nano Integration Duisburg-Essen CeNIDE* gegründeten anwendungsnahen Forschungsprojekts – *NETZ* (Nano_Energie_Technik_Zentrum). Wie der Name es ausdrückt, ist der Schwerpunkt dieses Projektes die Kombination der Nanowissenschaften mit der Energietechnik. Der fundamentale Zusammenhang zwischen diesen zwei Disziplinen ist, dass die Energieumsetzung an den Grenz- und Oberflächen und damit im Bereich der Nanometerskala stattfindet. Durch eine gezielte Strukturierung dieses Nanobereichs lassen sich multifunktionale Materialien für die Energieerzeugung und Energiespeicherung herstellen. Diese multifunktionalen Materialien können unter anderem bei der solaren Wasserstoffgewinnung, in Brennstoff- und Solarzellen, in Lithium-Ionen-Batterien, in der Thermoelektrik und als Katalysatoren eingesetzt werden.^[5,6]

Die relativ kurze Lebensdauer einer Brennstoffzelle beruht unter anderem auf zwei wichtigen Komplikationen, die durch die Integration von metalloxidischen Nanopartikel zu verhindern oder in ihrer Wirkung abzuschwächen sind. Eine davon ist die Tröpfchenbildung an der Oberfläche der Bipolarplatten, die zu einer lokalen Verstopfung der Kanäle führt (s. *Abbildung 1.1*, oben). Vor allem in der Mikrobrennstoffzelle stellt der gleichzeitige Transport

der Luft in die Zelle hinein und ein Austragen des Produktes Wassers über das gleiche Kanalsystem ein Problem dar.^[7] Die Titandioxid-Nanopartikel sollen dazu dienen, die Oberfläche der Kohlenstoffelektrode stärker polar einzustellen, um zu ermöglichen, dass das Wasser als Film ablaufen kann (s. *Abbildung 1.1*, Mitte). Durch die Hydrophobierung der Seiten der Kanäle könnte der Wasserfluss zudem noch gezielter ablaufen (s. *Abbildung 1.1*, unten).

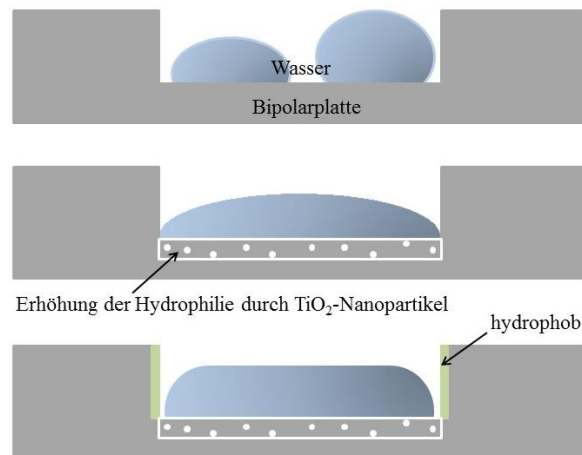


Abbildung 1.1: Tröpfchenbildung an der Oberfläche der Bipolarplatten (a = bisherige Systeme, b = mit hydrophiler Modifizierung, c = wie b, zusätzlich hydrophobe Seitenwände).

Ein weiteres Defizit der Brennstoffzelle ist die relativ kurze Lebensdauer. Durch die erhöhten Temperaturen agglomerieren Katalysatorpartikel nach einer gewissen Zeit aufgrund der Ostwald-Reifung unter Verlust von katalytisch aktiver Fläche. Um dies zu verhindern, sollte das Trägermaterial mit nanoskalierten Ankerpunkten versehen werden, damit diese die Katalysatorpartikel stabilisieren und ihre Agglomeration verhindern (s. *Abbildung 1.2*).

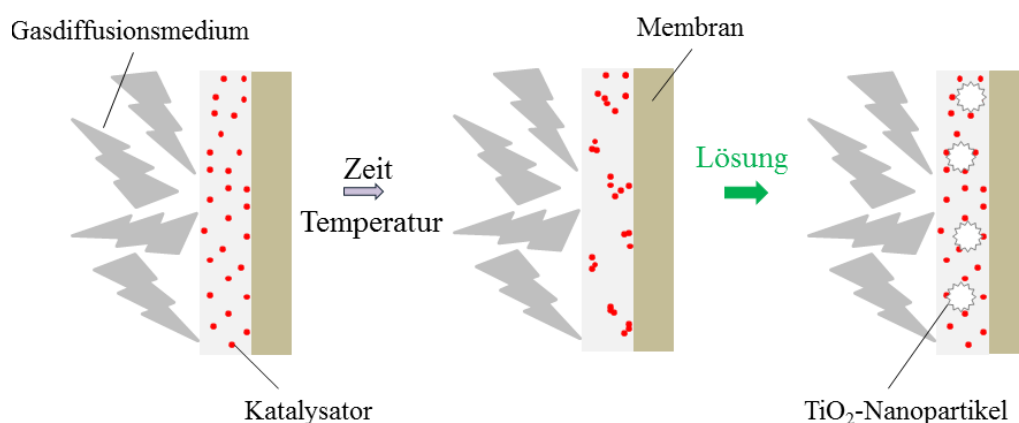


Abbildung 1.2.: Katalysatorverlust durch die Agglomeration von Pt-Partikeln.

In dieser Arbeit sollen die Nanopartikel in die synthetisierten Copolymere, die hauptsächlich aus Polystyrol bestehen, eingebunden werden. Dazu sollen die Nanopartikel zuerst in einem Lösungsmittel dispergiert werden, da diese zu Agglomeration neigen und dadurch das

Oberflächen-zu-Volumenverhältnis herabgesetzt wird. Die Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel werden mit Hilfe der Hansen-Löslichkeitsparameter ermittelt und somit ein geeignetes Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch für die Integration in Copolymere ausgewählt. Im letzten Schritt werden die erhaltenen Nanokomposite pyrolysiert und so die Kohlenstoff-basierte TiO_2 Nanokomposite erhalten. Diese sollten später als Ausgangsmaterial für die Herstellung z.B. von Bipolarplatten der Brennstoffzelle oder als poröser Träger für Katalysator dienen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Titandioxid

Titandioxid (TiO_2) ist ein weißer Feststoff, der unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln ist. TiO_2 tritt in drei Modifikationen auf: Rutil, Anatas und Brookit. Dabei ist das Titanatom oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die Modifikationen unterscheiden sich durch die räumliche Verknüpfung der TiO_6 -Oktaeder, diese sind kantenverknüpft. Rutil besitzt zwei, Anatas vier und Brookit drei Verknüpfungen. Außerdem haben Rutil und Anatas eine tetragonale Kristallstruktur und Brookit eine rhomboedrische. Rutil ist die thermodynamisch stabilste Form des TiO_2 . Bei Temperaturen über 700 °C wandeln sich Anatas und Brookit irreversibel in Rutil um.^[8] Die koordinativ ungesättigten Titanatome in Titandioxidkristallen sind nur bei hohen Temperaturen und im Hochvakuum enthalten. Unter normalen Bedingungen (278 K, 1 bar, Luftfeuchtigkeit) und im wässrigen Medium liegen Hydroxyl-Gruppen an der TiO_2 -Oberfläche vor.^[9]

Die weltweite Produktion von TiO_2 liegt aktuell bei ca. 5. Mio. Tonnen pro Jahr.^[10] Aufgrund seines hohen Brechungsindex von 2,55 (Anatas) und 2,71 (Rutil)^[11], wird TiO_2 hauptsächlich als weißes Pigment eingesetzt. Aufgrund seiner Biokompatibilität wird TiO_2 außerdem in Kosmetika, wie z.B. Zahnpasta und Sonnenschutzcreme oder als Farbstoff *E 171* in der Lebensmittelindustrie eingesetzt.^[12] Titandioxid ist ein Halbleiter, seine Bandlücke liegt zwischen 3,127 eV (Rutil) und 3,289 eV (Anatas).^[13] Das bedeutet, dass an der Oberfläche des TiO_2 photokatalytische Reaktionen stattfinden können. Dabei werden durch die Bestrahlung mit Licht entsprechender Wellenlänge (300-400 nm), die Elektronen aus dem Valenzband des TiO_2 in das Leitungsband angehoben. Dabei werden Elektronen-Loch-Paare gebildet, die an der Oberfläche des TiO_2 Hydroxyl-Radikale bilden. Dadurch kommt es zum Abbau organischer Substanzen, diese werden im Idealfall vollständig zu Wasser und Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Es handelt sich dabei um eine heterogene Katalyse, da der Katalysator (TiO_2) und die reagierenden Substanzen (organische Stoffe) in unterschiedlichen Phasen vorliegen. TiO_2 wird bei *Advanced Oxidation*^[14] zur Wasserreinigung und als Antischmutzbeschichtung verwendet. Darüber hinaus wird TiO_2 auch in der Halbleitertechnik, Photovoltaik und Mikrotechnik eingesetzt.^[15,16]

2.2 Nanopartikel Dispersionen

Die Nanotechnologie gilt als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts.^[17] Nanotechnologie beschreibt die Untersuchung, Anwendung und Herstellung von molekularen Materialien. Nanomaterialien besitzen zum Teil komplett andere chemische und physikalische Eigenschaften als ihr Ausgangsmaterial in größeren Dimensionen. Im Bereich der Nanowissenschaften existieren zwei Definitionen für ein Nanopartikel. Laut *IUPAC* (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) werden Stoffe als Nanopartikel bezeichnet, wenn ihre Größe in allen drei Dimensionen zwischen 1 nm und 1000 nm vorliegt. Diese Definition bezieht sich hauptsächlich auf die natürlichen Kolloide. Für die industriell hergestellten Nanopartikel gilt: Liegen eine oder alle drei Dimensionen unter 100 nm, handelt es sich um ein Nanopartikel.^[18] In den letzten Jahren haben die Nanopartikel immer mehr an Bedeutung gewonnen und werden heute bereits in einer Vielfalt von Anwendungen eingesetzt, wie zum Beispiel in der Medizin^[19-22], Lebensmitteln^[23-26], Textilien^[27-32], Kosmetika^[33-35], Informationstechnologien^[36], Baumaterialien^[37,38] usw.. *Abbildung 2.1* (das Diagramm basiert auf den Prognosen verschiedener Marktforschungsorganisationen) zeigt die Abschätzung des Anteils an dem Weltmarkt nanotechnologischer Produkte für das Jahr 2015. Dem zu Folge wird die Nanotechnologie in 2015 bis zu 3 Billionen US-Dollar an der Wertschöpfung von Gütern ausmachen.^[39]

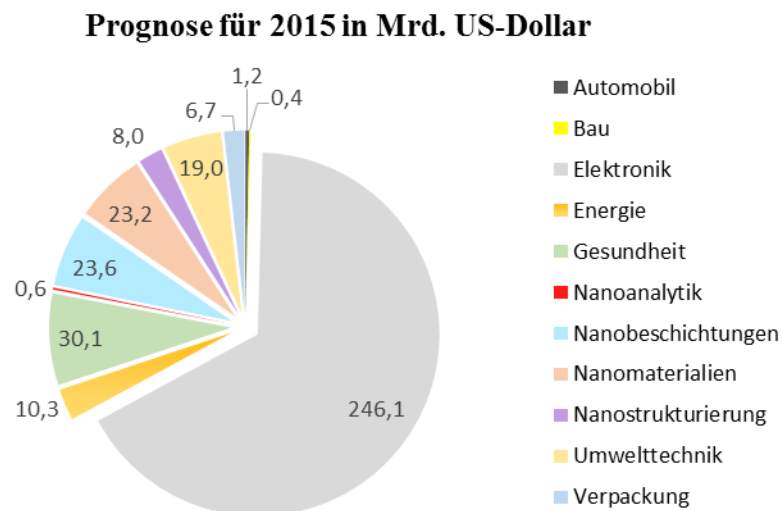


Abbildung 2.1: Abschätzung des Anteils an dem Weltmarkt nanotechnologischer Produkte für das Jahr 2015. Je nach dem Syntheseverfahren ist es nicht immer möglich, die Nanopartikel als Pulver in den Herstellungsprozess einzubeziehen. Der Hauptgrund dafür ist, dass die Nanopartikel durch ihre hohe Reaktivität, aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie, zu Agglomeration neigen. Das bedeutet, dass die Nanopartikel als große (bis zu einigen μm) Cluster vorliegen. Daher ist es

wichtig die Nanopartikel voneinander zu trennen. Meistens werden die Nanopartikel in einem Lösungsmittel mit Hilfe des Ultraschalls dispergiert.^[40-42] Als Dispersion wird ein heterogenes Gemisch aus zwei bzw. mehreren Stoffen, die sich nicht ineinander lösen oder chemisch miteinander verbunden sind, bezeichnet. Dispersionen bestehen aus einer dispersen Phase (diskontinuierliche Phase), die fein verteilt in einem Dispersionsmedium (kontinuierlichen Phase) vorliegt.^[43] In der *Tabelle 2.1* sind die Dispersionen in Abhängigkeit vom Aggregatzustand klassifiziert.

Tabelle 2.1: Klassifizierung der Dispersionen bzw. kolloidaler Systeme.^[43]

Klasse	Disperse Phase	Dispersionsmedium	Beispiele
flüssige Aerosole	flüssig	gasförmig	Nebel, Dunst
feste Aerosole	fest	gasförmig	Rauch
Emulsionen	flüssig	flüssig	Milch, Butter, Salben
Suspensionen	fest	flüssig	Farben, Zahnpasta
feste Suspensionen	fest	fest	Opalglas
Schaum	gasförmig	flüssig	Schäume
fester Schaum	gasförmig	fest	Meerschaum

Disperse Systeme mit gleich großen Teilchen werden als monodispers und mit unterschiedlich großen Teilchen werden dagegen als polydispers bezeichnet. Bei der Präparation der Nanopartikel-Dispersionen ist es wichtig, dass nicht nur die Nanopartikel bis auf die Primärgröße monodispers dispergiert werden, sondern auch, dass die erhaltenen Dispersionen über mehrere Tage oder mindestens während der Synthese bzw. des Herstellungsprozesses eines Nanokomposites stabil bleiben. Nanopartikel bewegen sich stets aufgrund der Brownsche Molekularbewegung im Dispersionsmedium. Das bedeutet, dass die Stabilität der Dispersion von der Balance der Anziehungs- und Abstoßungskräften der Partikel abhängt. Dabei muss die Abstoßungskraft die Anziehungskraft überwiegen, um eine stabile Dispersion zu erhalten.^[44] Eine Möglichkeit zur Stabilisierung der Nanopartikel in der Lösung ist die Zugabe von sogenannten Stabilisatoren.^[45] Die Nanopartikel können entweder durch elektrostatische oder sterische Wechselwirkungen stabilisiert werden.^[46-48] Für die elektrostatische Stabilisierung werden Elektrolyte (Salze) und für die sterische Stabilisierung meistens Polymere eingesetzt (s. *Abbildung 2.2*).

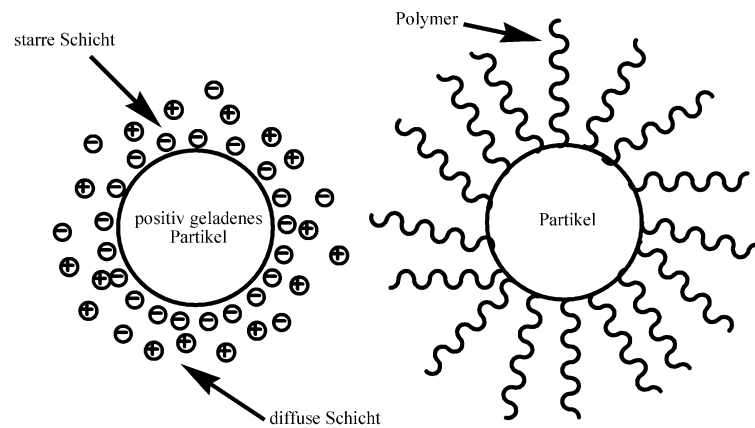


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der elektrostatischen (links) und sterischen Stabilisierung (rechts).

Die *DLVO*-Theorie, benannt nach ihren Begründern *Derjagin*, *Landau*, *Verwey* und *Overbeek*, beschreibt die gesamte Wechselwirkungskraft zwischen den kolloidalen Teilchen einer Dispersion unter Berücksichtigung aller abstoßenden und anziehenden Wechselwirkungen. Diese geht von einer umgebenden elektrochemischen Doppelschicht aus, die sich als räumliche Ladungsstruktur um das Nanopartikel aufbaut (s. *Abbildung 2.2*). Am Nanopartikel werden Gegenionen adsorbiert und bilden rund um das Nanopartikel zuerst eine starre und danach eine diffuse elektrochemische Doppelschicht aus. Somit entsteht um das Nanopartikel eine symmetrisch aufgebaute Ladungswolke. Diese bewirkt letztlich die Abstoßung der Nanopartikel, wenn sich diese auf einen bestimmten Abstand in der Dispersion annähern. Umgekehrt bedeutet es dass, je kleiner diese Ladungswolke ist, desto kleiner der Abstand zwischen den einzelnen Nanopartikel ist und desto stärker die Anziehungskräfte wirken. Diese führen schließlich zur Agglomeration der Nanopartikel.^[43]

Sterische Stabilisatoren werden an dem Nanopartikel adsorbiert und sorgen so für Abstand zwischen den einzelnen Nanopartikel.^[49] Dabei ist die Konzentration an dem Stabilisator (Polymer) für die Stabilität der Dispersion entscheidend. Zu niedrige Konzentration führt zur Überbrückungsagglomeration (s. *Abbildung 2.3*) und zu hohe Konzentration zur Verminderungsflockung. Wie in der *Abbildung 2.3* zu sehen ist, führen die mäßigen und sehr hohen Polymerkonzentrationen zu einer stabilen Dispersion.^[44] Allerdings ist es für viele Anwendungen oft ungünstig, vor allem, wenn die Nanopartikel-Dispersion ein Teil des gemischten Syntheseansatzes ist, fremde Substanzen im Reaktionsgemisch zu haben. Also ist es wichtig die Nanopartikel in reinem Lösungsmittel zu dispergieren. Das bedeutet, dass für jeden Nanopartikeltyp mehrere Lösungsmittel als Dispersionsmedium getestet werden müssen. Um die Suche nach einem passenden Dispersionsmedium einfacher und schneller zu gestalten, werden die Hansen-Löslichkeits-Parameter eingesetzt. Diese werden im folgenden Kapitel näher betrachtet.

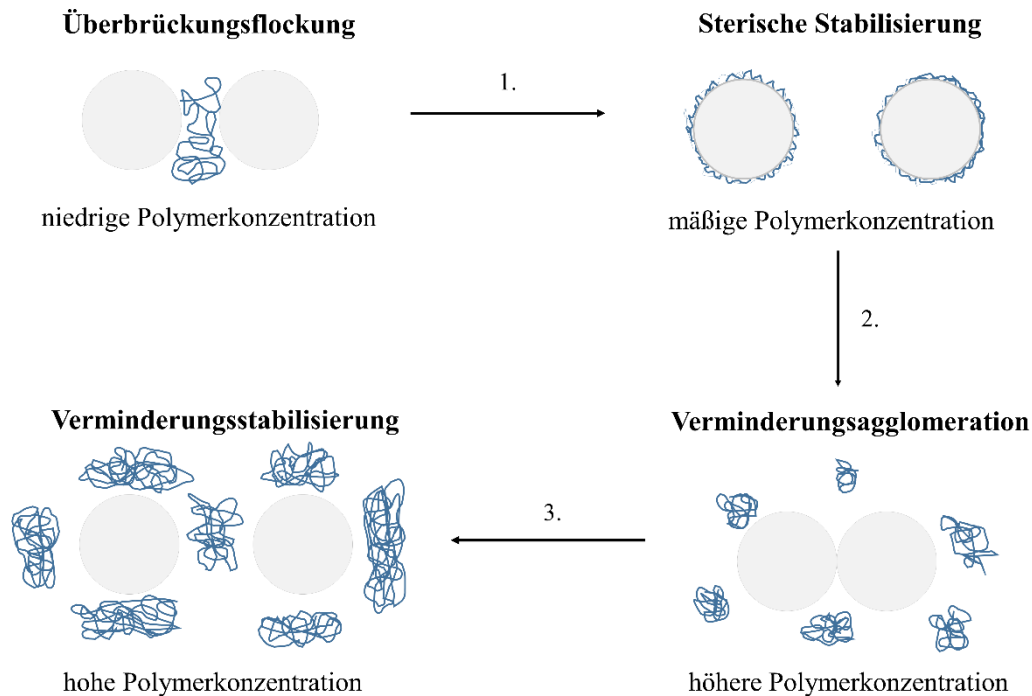


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung in Abhängigkeit von der Konzentration des Stabilisators (Polymers).

2.3 Hansen-Löslichkeits-Parameter

Hansen-Löslichkeits-Parameter (HSP) basieren auf den Hildebrand Löslichkeitsparametern. *Hildebrand* schlug bereits 1936 sein Konzept zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens verschiedener Substanzen vor. Bei dem Hildebrand Löslichkeitsparameter handelt es sich um einen numerischen Wert, dieser ist die Quadratwurzel aus der kohäsiven Energiedichte ρ (s. Gleichung 2.1).

$$\delta = \sqrt{\rho_{\text{Kohäsion}}} = \sqrt{\frac{E_{\text{Kohäsion}}}{V_m}} \quad (2.1)$$

Die Kohäsionsenergiedichte ist wiederum der Quotient aus der Kohäsionsenergie E und dem molaren Volumen V_m . Die Kohäsionsenergie ist hingegen von der Verdampfungsenthalpie ΔH und der Temperatur T abhängig (s. Gleichung 2.2), dabei steht R für die allgemeine Gaskonstante.

$$E_{\text{Kohäsion}} = \Delta H_V - R\Delta T \quad (2.2)$$

Für die Bestimmung der Hildebrand Löslichkeitsparameter wird eine Substanz zum Sieden erhitzt. Die zugeführte Energie wird zunächst für die Temperaturerhöhung der Substanz verwendet, hat diese jedoch ihren Siedepunkt erreicht, führt die weitere Energiezufuhr zu

keiner Temperaturerhöhung mehr, sondern wird dazu verwendet die einzelnen Moleküle der Substanz voneinander zu trennen und diese in die Gasphase überzuführen. Die Temperatur steigt wieder an, erst wenn die komplette Substanz verdampft ist. Die zugeführte Energie wird als Verdampfungsenthalpie ΔH_v bezeichnet. Da beim Verdampfen die gleichen intermolekularen Anziehungskräfte (z. B. van-der-Waals-Kräfte) wie beim Lösen überwunden werden müssen, kann diese Verbindung auf die Löslichkeit einer Substanz übertragen werden. Nach dem bekannten Prinzip „Gleiches löst Gleiches“ sind zwei Substanzen in einander löslich, wenn sie ähnliche intermolekulare Kräfte und somit auch eine ähnliche Kohäsionsenergiedichte besitzen.^{[50]] [51]} Für niedermolekulare Flüssigkeiten ist es leicht die Verdampfungsenthalpie zu bestimmen, für hochmolekulare Substanzen, wie z. B. Polymere stößt die Hildebrand Methode hingegen an ihre Grenzen. Aus diesem Grund wurde in den 70-iger Jahren von *Charles Hansen* eine neue Methode (s. Gleichung 2.3) entwickelt und hauptsächlich in der Polymerchemie verwendet.^[52]

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (2.3)$$

Dabei beschreiben die HSP die Wechselwirkung der Moleküle in einem 3D-Raum. Eine Substanz (meistens Lösungsmittel oder Polymer) hat drei HSP, die folgendermaßen definiert sind: δ_D - die Energie aus den Dispersionskräften zwischen Molekülen, δ_P - die Energie aus der dipolaren intermolekularen Kraft zwischen Molekülen und δ_H - die Energie von Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen. Diese drei Parameter können als Koordinaten für einen Punkt in einem dreidimensionalen Raum, auch als Hansen Raum bekannt, betrachtet werden (s. Abbildung 2.4). Je näher zwei Moleküle einander in diesem dreidimensionalen Raum sind, desto eher werden sie sich ineinander aufzulösen. Die Hansen-Parameter werden in der Regel in $\text{MPa}^{0.5}$ angegeben.^[53,54]

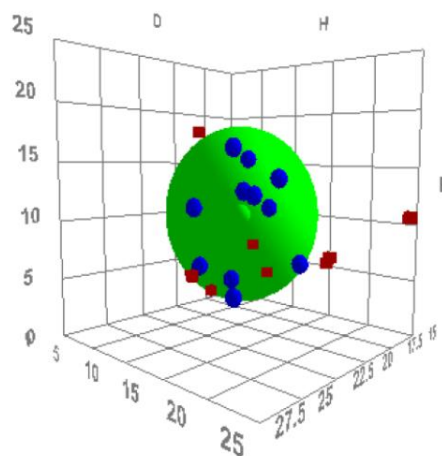


Abbildung 2.4: Beispiel einer durch die HSPiP-Software erstellten Sphäre.^[53]

In dieser Arbeit wurden die HSP der NP, sowie die dazugehörige Sphäre mit der *HSPiP* Software berechnet. Die Hansen-Parameter sind dabei die Koordinaten des Mittelpunktes dieser Sphäre, dieser ist als grüner Punkt in der *Abbildung 2.4* dargestellt. Blaue Punkte innerhalb der Sphäre sind „gute“ Lösungsmittel und die roten Punkte außerhalb der Sphäre sind „schlechte“ Lösungsmittel. Das Programm berechnet außerdem den Radius R_0 der berechneten Sphäre; dieser zeigt den maximal erlaubten Unterschied in dem Verhältnis, der für ein „gutes“ Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch erlaubt ist. Dafür wurden zunächst NP-Dispersionen präpariert und bewertet (s. Kapitel 5.1).

Danach wurden die so berechneten Hansen-Parameter und der Radius R_0 in das *Lösungsmittel Optimizer* der *HSPiP*-Software eingetragen. Mit dieser Option können verschiedene Stoffe (> 10.000 in der Datenbank) nach deren RED-Wert sortiert angezeigt werden. RED bedeutet *relative energy distance* und ist das Verhältnis zwischen dem Radius R_A eines Lösungsmittels und dem Radius R_0 der berechneten HSP Sphäre (s. Gleichung 2.4)

$$RED = \frac{R_A}{R_0} \quad (2.4)$$

Der Radius R_A eines Lösungsmittels kann mit der *Gleichung 2.5* berechnet werden.

$$R_A^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (2.5)$$

Dabei sind *D1*, *P1* und *H1* die Hansen-Parameter des jeweiligen Nanopartikeltyps und *D2*, *P2* und *H2* sind die Hansen-Parameter des Lösungsmittels bzw. Stoffes aus der Datenbank. Der Faktor 4 wurde empirisch ermittelt.^[53] Je kleiner also der RED-Wert eines Stoffes ist, desto kleiner ist der Abstand zum Mittelpunkt des berechneten Hansen-Raumes des zu untersuchenden Nanopartikeltyps. Das bedeutet, dass alle Lösungsmittel die ein $RED < 1$ in der berechneten Liste haben, eine stabile Dispersion mit dem jeweiligen Nanopartikeltyp ergeben sollten. Aus diesem Grund werden die HSP seit einigen Jahren auch zur Bewertung der Stabilität der Nanopartikel-Dispersionen eingesetzt.^[40,55-57]

2.4 Polystyrol

Polystyrol (PS) ist ein weit verbreiteter, gut untersuchter, thermoplastischer Massenkunststoff (Polymer). In der Regel wird er durch radikalische Polymerisation von Styrol (Monomer) gewonnen. Styrol ist eine Flüssigkeit, die in der chemischen Industrie meistens durch die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol in Anwesenheit eines Katalysators (z.B. Fe_2O_3) hergestellt wird.^[58] Styrol kann nach verschiedenen Mechanismen polymerisiert werden, radikalisch, kationisch, anionisch oder durch Insertionspolymerisation. Die radikalische Polymerisation ist technisch gesehen die wichtigste und wird durch Radikale ausgelöst. Diese

Radikale entstehen beim homolytischen Zerfall der niedermolekularen Verbindungen, den so genannten Initiatoren. In dieser Arbeit wurde Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) als Initiator verwendet. AIBN zerfällt wie die meisten Initiatoren in zwei Primärradikale (s. *Abbildung 2.5*).

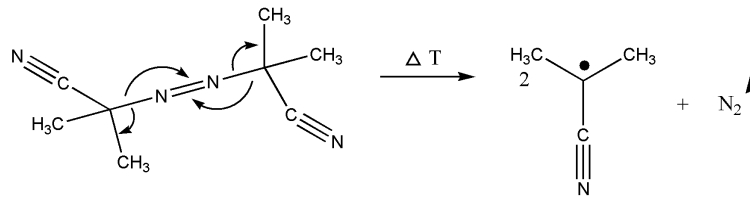


Abbildung 2.5: Zerfall von AIBN.^[59]

2.4.1 Radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation erfolgt nach einem Kettenwachstumsmechanismus und gliedert sich in drei Reaktionsschritte: Initiierung, Wachstum und Abbruch (s. *Abbildung 2.6*). Die Initiierung erfolgt durch die homolytische Spaltung eines Initiators (I), die durch Wärme oder Licht hervorgerufen wird, in zwei Radikale (R). Außerdem ist Styrol selbst in der Lage die Radikale zu bilden. Dies wird als thermische Selbstinitiierung bezeichnet. Das Radikal reagiert mit einem Monomer (M), dies gilt als Kettenstart. Durch die Reaktion des Monomerradikals (RM·) mit einem weiteren Monomer wird Kettenwachstum initiiert. Bei einer radikalischen Polymerisation liegen schon bei geringen Umsätzen neben unreaktierten Monomeren fertige Polymermoleküle vor. Die Ursache hierfür ist, dass die Wachstumsreaktion gegenüber der Zerfallsreaktion des Initiators eine deutlich geringere Aktivierungsenergie erfordert. Das führt dazu, dass der Initiatorzerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Polymerisation ist. Nachdem ein Startradikal gebildet ist, wird die Reaktionskette in etwa einer Sekunde durchlaufen, bis der Abbruch erfolgt. Dieser kann auf unterschiedliche Weise erfolgen: entweder reagieren zwei Monomerkettenradikale (RM_n· bzw. RM_m·) mit einander und es kommt zur Rekombination (s. *Abbildung 2.6 a*) oder es kommt zur Disproportionierung (s. *Abbildung 2.6 b*). Im Unterschied zur ionischen Polymerisation und zur Polykondensation besteht das Fortschreiten der Polymerisation nicht in einer Vergrößerung des Molekulargewichts von Makromolekülen, sondern in einer Erhöhung des Umsatzes des Monomers.^[60]

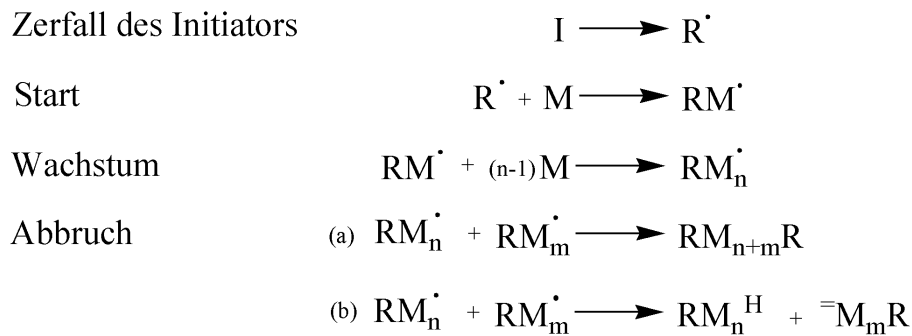


Abbildung 2.6: Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation.^[60]

Es gibt verschiedene Arten der Polymerisation: Gasphasen-, Substanz-, Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- und Emulsionspolymerisation. Für die Herstellung von Polystyrol sind nur drei Polymerisationsverfahren relevant: Substanz-, Suspensions- und Emulsionspolymerisation.

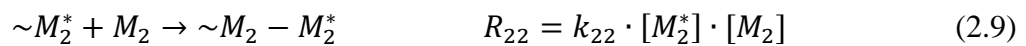
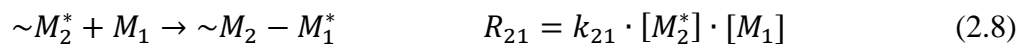
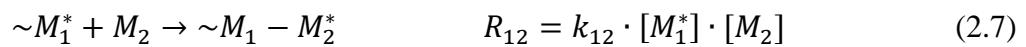
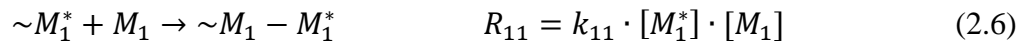
Substanzpolymerisation (auch Massepolymerisation) ist Polymerisation im flüssigen Monomer ohne Zusatz von Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionsmitteln. Das entstehende Polymer ist meistens fest. Vorteile dieses Verfahrens sind die hohe Reinheit der Produkte und die schnell entstehenden sehr hohen Molekulargewichte. Da aber wegen der, mit dem zunehmenden Umsatz, stets steigenden Viskosität die vollständige Polymerisationswärmeabfuhr nahezu unmöglich ist, bleibt dieses Verfahren auf kleine Ansätze beschränkt.

Bei der Suspensionspolymerisation wird ein in Wasser unlösliches Monomer zu Tröpfchen von 0,01 bis 3 mm Durchmesser dispergiert. Zur Stabilisierung dieser Emulsion werden entweder Schutzkolloide (z.B. Polyvinylalkohol) oder anorganische Suspendierhilfsmittel (z.B. Bariumsulfat) zugesetzt, die die Koaleszenz der einzelnen Monomertröpfchen verhindern. Das Polymerisat fällt feinkörnig an und kann sofort abgetrennt werden. Suspendierhilfsmittel verbleiben im Wasser oder sind leicht vom Polymer abzutrennen. Außerdem kann im Vergleich zur Substanzpolymerisation die entstehende Wärme deutlich leichter abgeführt werden.

Wie bei der Suspensionspolymerisation wird beim Emulsionsverfahren das Monomer im Wasser dispergiert. Als Dispergierhilfsmittel werden hier jedoch Emulgatoren, sogenannte Tenside (z.B. Natriumdodecylsulfat), verwendet. Außerdem sind die eingesetzten Initiatoren wasserlöslich. Auf die verschiedenen Arten der Emulsionspolymerisation wird im Kapitel 2.5 näher eingegangen. Die Vorteile der Emulsionspolymerisation sind: leichte Wärmeabfuhr, die Prozessführung in Wasser ohne Verwendung von Lösungsmittel und dass der Feststoffgehalt auch beim hohen Umsatz niedrig bleibt. Außerdem ist die entstandene Polymer-Dispersion gebrauchsfertig, allerdings bleiben alle Hilfsstoffe im Polymer. Dieses Verfahren hat industriell die größte Bedeutung für die Herstellung von PS.^[60]

2.4.2 Radikalische Copolymerisation

Bei einer radikalischen Copolymerisation werden zwei oder mehr unterschiedliche Monomere zusammen polymerisiert. Das entstandene Copolymer enthält die beteiligten Monomere als Bausteine, wobei ihr Einbau in das Copolymer entsprechend ihrer Reaktivität erfolgt. Bei der Copolymerisation zweier Monomere (M_1 , M_2) können zwei verschiedene Polymerradikale die beiden Monomere (M_1^* , M_2^*) anlagern. Daraus resultieren vier irreversible Wachstumsreaktionen (R_{11} , R_{12} , R_{21} , R_{22}) mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten (k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22}), dabei entspricht $[M_1]$ und $[M_2]$ der Konzentration des jeweiligen Comonomers:



Diese Gleichungen lassen sich durch die Einführung der Copolymerisationsparametern (r_1 , r_2) vereinfachen. Dabei wird das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Homo- und Kreuzwachstumsschritte ausgedrückt:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.10)$$

Die relativen Reaktivitäten von Monomeren können experimentell bestimmt werden, indem man das Monomerverhältnis $[M_1]/[M_2]$ bei der Copolymerisation variiert und bei differentiellen Umsätzen die Copolymerzusammensetzungen $[m_1]/[m_2]$ durch geeignete analytische Methoden wie Elementaranalyse, UV-, NMR-, IR-Spektroskopie des Produktes bestimmt werden. Nach Mayo und Lewis gilt:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{1+r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1+r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (2.11)$$

Durch den unterschiedlichen Verbrauch der Monomere mit zunehmendem Umsatz kommt es oft zu einer Änderung der Copolymerzusammensetzung und es werden chemisch uneinheitliche Produkte gebildet. Es kommt neben Abbruchreaktionen zwischen gleichartigen Radikalkettenenden auch zu Kreuzabbrüchen. Der Kreuzabbruchfaktor Φ gibt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für diese Abbrüche wieder:

$$\Phi = \frac{k_{12}}{(k_{11}+k_{22})^{0,5}} \quad (2.12)$$

In den meisten Fällen ist $\Phi > 1$, das bedeutet es finden bevorzugt Abbrüche durch ungleichartige Radikale statt. Diese Abbruchreaktionen sind der Grund dafür, dass die Geschwindigkeiten der Copolymerisation meist geringer sind als die entsprechenden Homopolymerisationen.^{[58] [60]}

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie sich die unterschiedlichen Monomere zu einem Copolymer durch die Reaktionsbedingungen verknüpfen lassen. Ein „statistisches Copolymer“ entsteht dann, wenn zwei Comonomere in etwa die gleiche Reaktivität besitzen. Die verschiedenen Monomere A und B wechseln dann statistisch ab, nach folgendem Schema:



Abbildung 2.7: Statistisches Copolymer.

Unter Verwendung bestimmter Katalysatoren oder bei einer bestimmten Kombination der Monomere werden „alternierende Copolymere“ erhalten. Bei diesen Copolymeren wechseln sich die Monomere A und B eins nach dem anderen ab (s. Abbildung 2.8).



Abbildung 2.8: Alternierendes Copolymer.

Die Copolymere, bei denen sich die Monomere blockweise abwechseln, werden „Blockcopolymere“ genannt. Das bedeutet, dass ein Polymerabschnitt aus reinem A mit einem Abschnitt aus reinem B abwechselt (s. Abbildung 2.9). Solche Copolymere können durch anionische Polymerisation aus bestimmten Monomeren hergestellt werden.



Abbildung 2.9: Blockcopolymer.

Die vierte Gruppe der Copolymere sind die „Pfropfcopolymere“. Sie setzen sich aus einer Hauptkette sowie polymeren Seitenketten zusammen. Die Hauptkette A wird auch als Stammpolymer bezeichnet; die Seitenketten B als Pfropfzweige (s. Abbildung 2.10). Pfropfcopolymere werden meist auf radikalischem Weg hergestellt, es sind aber auch ionische Verfahren sowie die Kondensationspolymerisationen zur Darstellung der Pfropfcopolymere bekannt.^[61]



Abbildung 2.10: Pfropfcopolymer.

2.4.3 Vernetzung von Styrol mit Divinylbenzol

Bei der Homopolymerisation von Styrol werden lange Polymerketten gebildet, diese können durch die Verwendung von einem Vernetzer z.B. Divinylbenzol zu einer dreidimensionalen Struktur quervernetzt werden (s. *Abbildung 2.11*). Dabei wird auch die chemische Inertheit erhöht. Während reines Polystyrol sich in den ausgewählten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol löst und bei der Pyrolyse als Monomer entweicht, sind PS/DVB-Polymere unlöslich und verbleiben als Kohlenstoffmatrix nach der Pyrolyse zurück. Allgemein gilt je größer der Vernetzeranteil ist, desto höher ist die chemische und mechanische Stabilität und umso kleiner ist das Quellvermögen dieser Polymere. Bei einem Vernetzeranteil unter 5 % werden diese Polymere als weiche Gele bezeichnet. Sie zeichnen sich durch starkes Quellvermögen aus. Von einem noch quellfähigen Material wird bis zu einem Vernetzeranteil von 12 % gesprochen.^[62] Die hochvernetzte PS/DVB-Copolymere sind starre Materialien mit einer definierten und fixierten Porenstruktur.

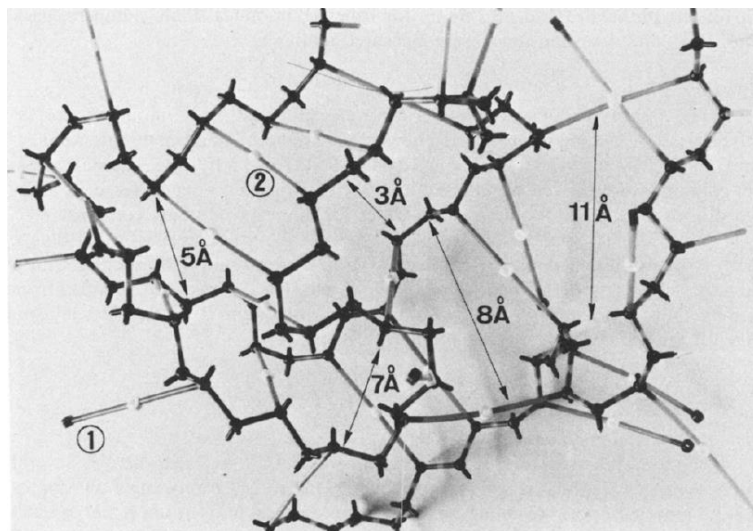


Abbildung 2.11: Modell eines vernetzen PS/DVB-Copolymers: 1=ungesättigte Vinylreste, 2=Phenylgruppe. Entnommen aus ^[63]

Außerdem kann über den Vernetzeranteil die Porosität beeinflusst werden. Nach den Berechnungen von *F. Nevejans* und *M. Verzele* weisen alle PS/DVB-Phasen eine gewisse Mikroporosität auf wobei der Mikroporenanteil dabei bei mindestens 0,3 ml/g liegt. In der *Abbildung 2.11* ist das dazugehörige Modell von einem PS/DVB-Copolymer dargestellt. *F. Nevejans* und *M. Verzele* zeigten, dass DVB reaktiver als Styrol ist und somit nicht nur die Copolymerisation, sondern auch die Homopolymerisation stattfindet, so dass sich DVB-reiche Bereiche im Copolymer bilden und auch unumgesetzte Doppelbindungen im Polymer verbleiben.^[63]

2.5 Emulsionspolymerisation

Emulsionen sind disperse Systeme (s. *Tabelle 2.1*), die aus zwei oder mehreren nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen. Bei der Emulsionspolymerisation wird zu Beginn der Synthese das Monomer (z.B. Styrol) im Wasser dispergiert, so dass eine Emulsion entsteht. Dieser Prozess ist mit der Zunahme der Grenzfläche ΔA und somit auch mit einer Erhöhung der Grenzflächenenergie ΔE (s. *Gleichung 2.13*) verbunden. Das bedeutet, dass prinzipiell alle Emulsionen thermodynamisch instabil sind.

$$\Delta E = \gamma \cdot \Delta A \quad \text{mit } \gamma = \text{Grenzflächenspannung} \quad (2.13)$$

Die Stabilität der Emulsion hängt von vielen Faktoren ab, wie z. B. Temperatur, Phasenanteil, Dichte- und Viskositätsunterschied zwischen den beiden Phasen usw.. Auch Alterungsprozesse haben großen Einfluss auf die Stabilität der Emulsion. In der *Abbildung 2.12* sind Beispiele zur Destabilisierung von Emulsionen dargestellt.

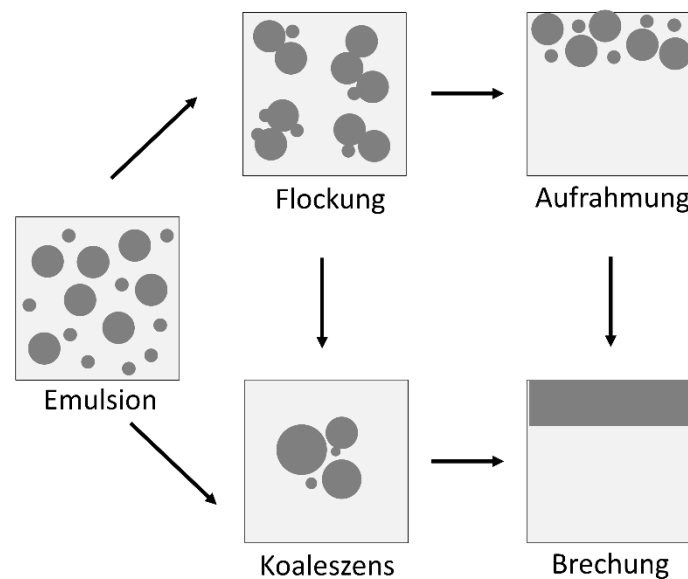


Abbildung 2.12: Destabilisierung von Emulsionen.^[64]

Unter Flockung versteht man eine gegenseitige Anheftung der einzelnen Emulsionstropfen zu Agglomeraten. Dieser Prozess wird häufig durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen hervorgerufen, dabei bleibt die Individualität der einzelnen Tröpfchen bestehen, so dass durch die Redispersierung wieder eine Emulsion entsteht. Somit ist Flockung ein reversibler Prozess. Allerdings kann Flockung auch zur Koaleszenz führen, dies ist wiederum ein irreversibler Prozess. Bei Koaleszenz verschmelzen zwei oder mehrere Emulsionstropfen zu einem größeren Tropfen mit einer insgesamt kleineren Grenzfläche, dies ist energetisch bevorzugt. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten des Monomers und des Wassers findet häufig eine Aufrahmung

statt. Dieser Prozess ist wie die Flockung reversibel und kann durch die Aufwendung geringerer Energie, als für die Herstellung der Emulsion notwendig ist, wieder redispersiert werden. Allerdings kann Aufräumung, sowie Koaleszens zur einer „Brechung der Emulsion“ führen. Dieser Prozess ist wiederum irreversibel, da eine Phasentrennung stattfindet und dies den thermodynamisch stabilen Endzustand darstellt. Durch den Einsatz sogenannter Stabilisatoren können die Emulsionen stabilisiert werden. Allgemein gibt es unterschiedliche Substanzklassen, die Emulsionen stabilisieren können.^[65] Die Emulsionen können genauso wie Dispersionen durch elektrostatische bzw. sterische Wechselwirkungen stabilisiert werden (s. Kapitel 2.2). Am häufigsten werden die Emulsionen jedoch mit den Emulgatoren, sogenannten Tensiden stabilisiert. Tenside sind niedermolekulare und amphiphile Moleküle, d.h. sie erhalten sowohl polare als auch unpolare Gruppen. Tenside können in einer geringeren Konzentration die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen, in dem sie sich an die Grenzfläche anlagern und dort einen ein- oder mehrschichtigen Stabilisierungsfilm bilden. Es gibt jedoch auch Möglichkeiten eine Emulsionspolymerisation in einem emulgatorfreien System durchzuführen. Eine davon ist die Stabilisierung der Emulsion durch kolloidale Feststoffe, dabei wird die Emulsion durch die Ausbildung einer mechanischen Barriere an der Grenzfläche stabilisiert. Die feststoffstabilisierten Emulsionen werden sehr oft nach dem Erfinder, als Pickering Emulsionspolymerisation bezeichnet. Auf diese Art der Emulsionspolymerisation wird im folgenden Kapitel 2.5.1 näher eingegangen. Eine weitere Möglichkeit für eine emulgatorfreie Emulsionspolymerisation wurde 1974 von *Goodwin et al.* entwickelt. Dieses Verfahren wird im Kapitel 2.5.2 beschrieben.

Die erste qualitative Beschreibung zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation stammt 1947 von *Harkin*.^[66] Dabei besteht eine klassische Emulsion aus einer kontinuierlichen wässrigen Phase, diese enthält wiederum wenig löslichen Monomer, Initiator, Emulgator. Durch das Rühren wird das Monomer in die feindisperse Tröpfchen emulgiert, so dass die wässrige Phase ca. 10^{10} solche Monomertröpfchen pro Liter (unter der Annahme: 25 ml Styrol in 250 ml Gesamtvolumen, mit einem 1 μm Durchmesser) enthält. Diese Monomertröpfchen werden durch Emulgator stabilisiert (s. *Abbildung 2.13*), dieser ist doch mit 10^{18} L^{-1} im Überschuss vorhanden. Das bedeutet nach dem Überstreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration lagern sich die Emulgatormoleküle zu Mizellen zusammen. Dabei können Mizellen entweder kugelförmig oder zylindrisch (s. *Abbildung 2.13*) sein. Im inneren der Mizelle herrschen hydrophoben Bedingungen, so dass Monomer in diese eindringen und diese aufquellen kann. Da die Wahrscheinlichkeit viel größer ist, dass Monomer in die Mizelle eintritt, als die Rückdiffusion ins Monomertröpfchen, stellt sich ein Diffusionsstrom ein und

das Monomertröpfchen fungiert dabei als Reservoir. Die Polymerisation kann demnach an vier verschiedenen Orten gestartet werden: in der wässrigen Phase, in der Mizelle, im Monomertröpfchen und an der Grenzfläche zwischen Wasser- und Monomerphase. *Harkins* nahm an, dass die Initiierung in der Mizelle stattfinden. Heutzutage ist jedoch geläufig die Annahme, dass die Initiierung bevorzugt in der wässrigen Phase stattfinden, dabei wird das Monomer von Initiatorradikal erfasst und wandelt sich zu Polymerisationskeimen (s. *Abbildung 2.13*) um. Diese Polymerisationskeime können entweder in der wässrigen Phase zu Polymerteilchen weiterwachsen und dabei Emulgator adsorbieren (homogene Keimbildung) oder Polymerisationskeime diffundieren in die Mizelle und wachsen da weiter (mizellarer Mechanismus). Die Polymerteilchen wachsen sehr schnell, dabei wird nicht nur das Monomer aufgebraucht, sondern auch immer mehr Mizellen zur Stabilisierung der stets wachsenden Polymeroberfläche aufgelöst. Somit findet die Kettenabbruchsreaktion statt, wenn entweder komplettes Monomer oder Emulgator verbraucht sind.^[64]

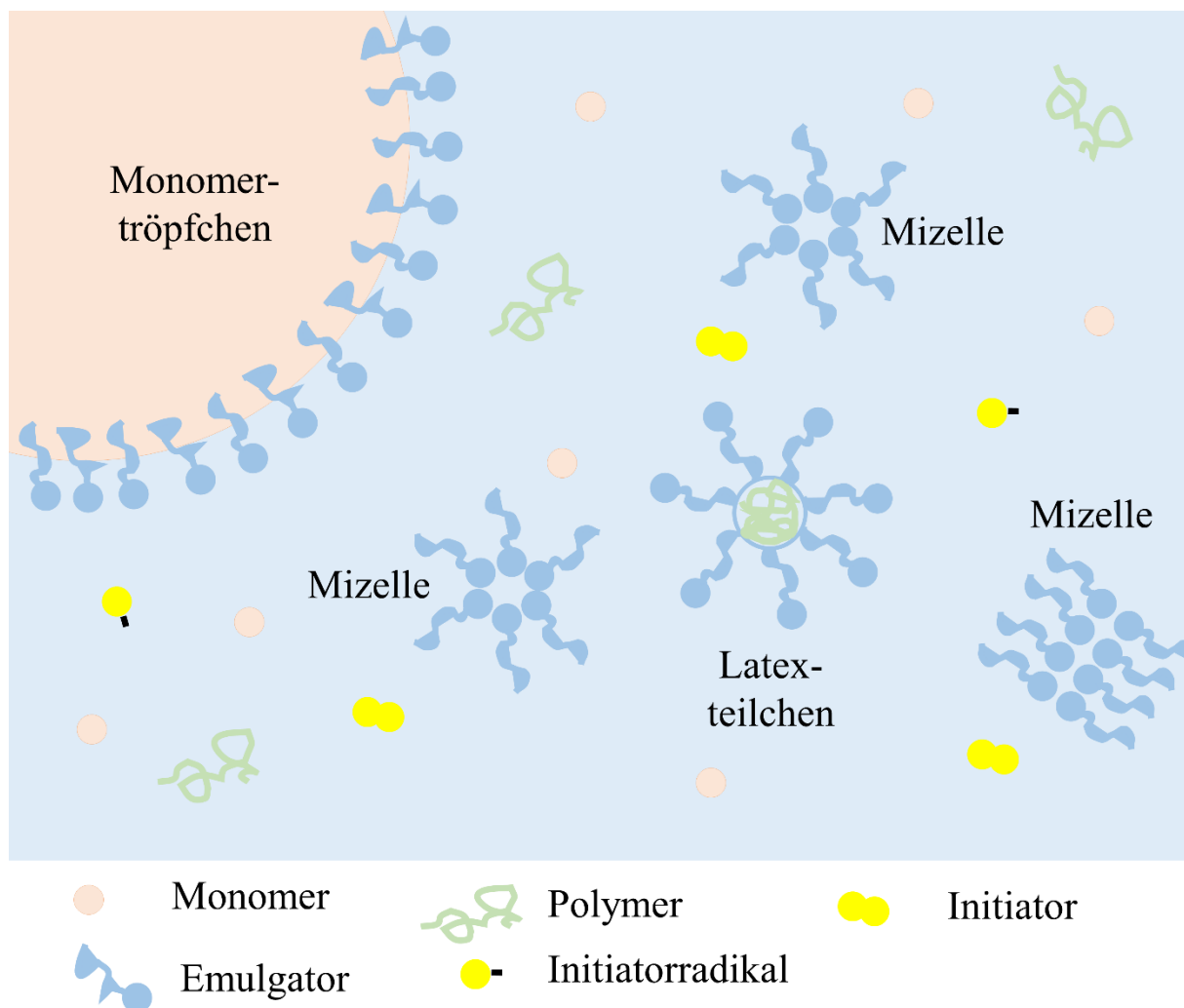


Abbildung 2.13: Emulsionspolymerisation, modifiziert nach ^[64].

2.5.1 Pickering Emulsionspolymerisation

Erstmals wurde die Möglichkeit der Emulsionsstabilisierung durch die Feststoffe bereits im Jahr 1903 vom *Ramsden*^[67] beschrieben. Ihren Namen bekam die feststoffstabilisierte Emulsionspolymerisation jedoch von *S. U. Pickering*, dieser untersuchte 1907 die Stabilisierung der Paraffin-Wasser-Mischung durch die Zugabe verschiedener Metallsulfate.^[68] Das Prinzip der Pickering Emulsionspolymerisation beruht darauf, dass die anorganischen Partikel sich an die Phasengrenzfläche absetzen und somit eine mechanische Barriere bilden, die das Zusammenfließen der Tropfen verhindert (s. *Abbildung 2.14*).

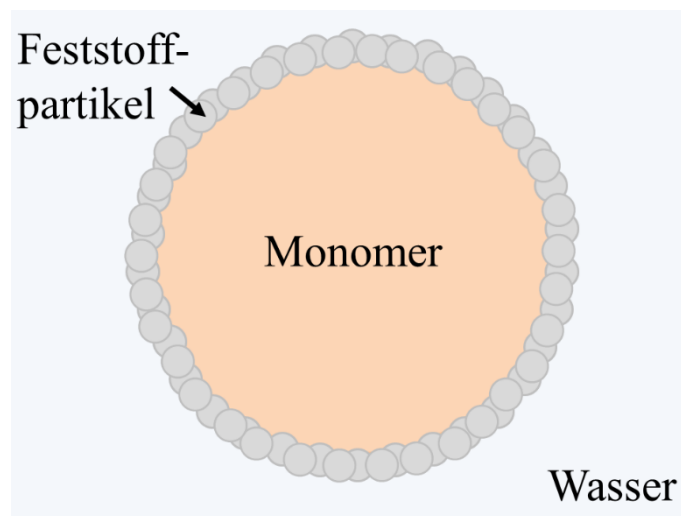


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung einer Pickering Emulsion.

Um die Emulsion ausreichend stabilisieren zu können, muss ein Feststoff generell sehr feinteilig und die Feststoffpartikel müssen an der Grenzfläche möglichst dicht gepackt sein. Aus diesem Grund werden bei der Pickering Synthese sehr oft Nanopartikel zur Stabilisierung der Monomer-in-Wasser-Emulsion eingesetzt. Generell ist die Eignung eines anorganischen Nanopartikels als Stabilisator bei der Pickering Emulsionspolymerisation von vielen verschiedenen Faktoren, wie z. B. Größe, Konzentration, hydrophiler bzw. hydrophober Charakter (Benetzbarkeit) der NP und Partikel-Partikel-Wechselwirkungen abhängig.^[69-72] Außerdem spielen noch, wie auch bei den anderen Polymerisationen Temperatur, Synthesedauer und die Initiatorkonzentration eine große Rolle. Die *Gleichung 2.14* zeigt, dass die Stärke der mechanischen Barriere und somit die Stabilität der Emulsion davon abhängig sind, wieviel Energie aufgewendet werden muss, um die Nanopartikel wieder von der Phasengrenze zu desorbieren. D. h. eine hohe Adsorptionsenergie ΔE verhindert die Desorption von den Nanopartikeln.

$$\Delta E = \pi \cdot r^2 \cdot \gamma \cdot (1 \pm \cos \theta) \quad (2.14)$$

Aus der *Gleichung 2.14* wird ersichtlich, dass die Adsorptionsenergie ΔE nicht nur von der Grenzflächenspannung γ , sondern auch vom Partikelradius r und dem Kontaktwinkel θ abhängig ist. Dabei nimmt die Adsorptionsenergie mit dem Partikelradius zu, jedoch darf der Partikel nicht der Gravitation unterliegen, damit diese Gleichung erfüllt ist. Also muss der Partikelradius kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$ sein, da für diesen Größenbereich die Gravitationskraft im Vergleich zu Brownschen Molekularbewegung zu vernachlässigen ist. *Binks* hat gezeigt, dass im Bereich von $0,1\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ die Adsorptionsenergie rein rechnerisch linear mit dem Radius der Nanopartikel zunimmt.^[71] Die kleinen Partikel können sich leicht an das Monomer anlagern und somit eine dichtgepackte Schicht (mechanische Barriere) ausbilden. Mit dem zunehmenden Radius wird dies jedoch schwieriger. In den Studien von *Binks et al.* konnte auch zudem gezeigt werden, dass die Stabilität der Dispersionen mit den Partikelgrößen im Bereich von $0,5\text{-}8\text{ }\mu\text{m}$ exponentiell abnimmt und die mittlere Größe des Monomertropfens zunimmt.^[73] Anders gesagt, die *Gleichung 2.14* bezieht sich auf den Radius eines einzelnen Feststoffpartikels. Um eine stabile Emulsionen auszubilden, muss der Radius der NP zwischen 1 nm und 1000 nm liegen.

Der zweite Parameter (neben Grenzflächenspannung) von dem die Adsorptionsenergie abhängt, ist der Kontaktwinkel zwischen den beiden Phasen. Dieser darf weder zu niedrig, noch zu hoch sein. Bei einem Kontaktwinkel von 0° ist der Feststoffpartikel von der Flüssigkeit vollständig benetzt und bei einem Kontaktwinkel von 180° ist dieser hingegen gar nicht von der Flüssigkeit benetzt. Am besten werden die Emulsionen bei $\theta = 90^\circ$ stabilisiert (vgl. *Abbildung 2.15*), d.h. je weiter der Kontaktwinkel von diesem Wert entfernt ist, desto schlechter ist eine Emulsion stabilisiert.^[64,74] *Schulman* und *Leja* stellten bereits 1954 fest, dass die Feststoffe mit $\theta < 90^\circ$ im Wasser bevorzugt Öl-Wasser-Emulsionen und die Feststoffe im Wasser mit $\theta > 90^\circ$ bevorzugt Wasser-Öl-Emulsionen bilden.^[75]

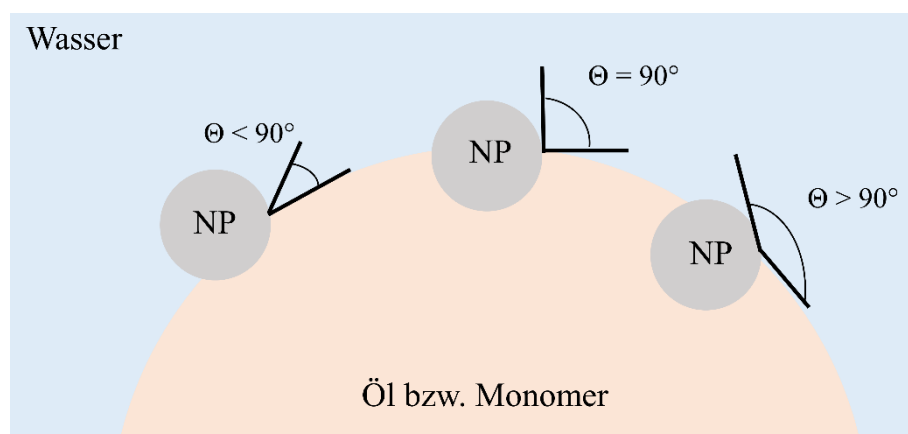


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Feststoffpartikel an der Öl-Wasser-Grenzfläche bei unterschiedlichen Kontaktwinkeln.

Außerdem sind die Wechselwirkungen zwischen verwendeten Partikeln wichtig, bilden diese eine dreidimensionale Struktur in der kontinuierlichen Phase, kann die Emulsion dadurch zusätzlich stabilisiert werden. Dabei werden die o. g. physikalische Instabilitäten, wie z. B. Koaleszenz und Aufräumung, die schließlich zur Sedimentation führen können, verhindert.^[76-78]

2.5.2 Goodwin Verfahren

Anfang der 70er Jahre entwickelten *Goodwin et al.* ein Verfahren zur Durchführung einer emulgatorfreien Emulsionspolymerisation. Das Hauptziel dabei war es, das oft so mühevolle Entfernen vom Emulgator zu umgehen. *Goodwin et al.* nutzten die elektrostatischen Wechselwirkungen zur Stabilisierung der Emulsion (vgl. Kapitel 2.5). Dabei verwendeten sie Kaliumperoxodisulfat (KPS) als Initiator, so dass die nach dem KPS-Zerfall entstehenden ionischen Reste Monomer stabilisierten (s. *Abbildung 2.16*).

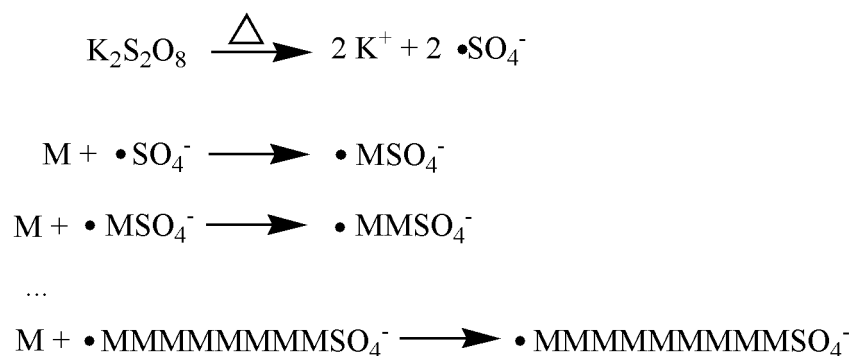


Abbildung 2.16: Reaktionsmechanismus der Emulsionspolymerisation nach Goodwin.

Laut *Goodwin* entstehen zuerst die oberflächenaktiven Polymerisationskeime, die mit wachsender Kettenlänge immer hydrophober werden und somit in dem weiteren Polymer quellen. Dabei entstehen sogenannte “Präpartikel“, diese besitzen nicht ausreichend geladene Gruppen auf der Oberfläche, um im Sinne der Kolloidalchemie eine stabile Dispersion zu bilden. D. h. um ihr Oberflächenpotential zu erhöhen, koagulieren die “Präpartikel“ zu größeren Partikeln, bis diese ausreichend stabilisiert sind und ein Latex entsteht. Um eine stabile PS-Dispersion zu erhalten, haben *Goodwin et al.* folgende Bedingungen definiert:

- Die Ionenstärke (Summe der Ionenstärken von NaCl und KPS) muss unterhalb der Koagulationskonzentration liegen: $I > 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
- Die Initiatorkonzentration muss hoch sein, um eine ausreichende Initiierung zu gewährleisten.
- Temperatur $> 60 \text{ °C}$, um hinreichend schnellen KPS-Zerfall zu erreichen.

Goodwin et al. fanden durch die systematische Untersuchung der einzelnen Syntheseparameter heraus, dass mit steigender Ionenstärke der Partikeldurchmesser zunimmt. Die Emulgatorwirkung wird durch erhöhte Ionenstärke vermindert, somit sind die Partikel schlechter voneinander abgeschirmt und koagulieren mit einander. Die Monodispersität der Latex bleibt dabei erhalten. Die Erhöhung der Monomerkonzentration führt ebenfalls zur Erhöhung des PS-Partikeldurchmessers, da bei gleichbleibender Menge der Initiatorradikale mehr Monomermoleküle zur Verfügung stehen. Die Erhöhung der Initiatorkonzentration hingegen führt zur Abnahme der Partikelgröße, da viel mehr Polymerisationskeime gebildet werden, die später zu einem Latex mit kleinerem Durchmesser koagulieren. Auch die Temperaturerhöhung führt zum Latex mit insgesamt kleinerer Partikelgröße, da es auch wie bei hoher Initiatorkonzentration mehr Polymerisationskeime gebildet werden. *Goodwin et al.* entwickelten eine Gleichung (2.15), die die Einflussnahme dieser Parameter auf die Latexgröße beschreibt. Demnach ist der Partikeldurchmesser d_p (in nm) von der Ionenstärke I (in mol/L) und Monomerkonzentration M (in mol/L) proportional und von der Initiatorkonzentration S (in mol/L) und Temperatur T (in K) umgekehrt proportional abhängig (vgl. Gleichung 2.15).

$$\log(d_p) = 0,238 \cdot \left(\log \frac{[I] \cdot [M]^{1,723}}{[S]} + \frac{4929}{T} \right) - 0,827 \quad (2.15)$$

Durch das Einstellen der oben beschriebenen Parameter lässt sich ein Saat-Latex in einer Konzentration von ca. 10 % (Gew.-%) und einem Partikeldurchmesser zwischen ca. 150-1000 nm darstellen.^[64,79,80]

2.6 Poröse Materialien

Poröse Materialien sind vielfältig und umgeben uns nicht nur in der Technik, auch in der Natur spielen diese überall eine große Rolle. So ist die Porosität von Böden nicht nur für ihre Wasserdurchlässigkeit entscheidend, sondern auch für die Fähigkeit Wasser oder Erdöl zu speichern. Bei den Pflanzen wiederum findet der Wassertransport durch die Poren statt, dieser ist für das Pflanzenwachstum entscheidend.^[81] Auch in der Welt der Organismen spielt die Porosität eine enorme Rolle. Alle Wirbeltiere bestehen aus einem Skelett, das aus einer Vielzahl von Knochen aufgebaut ist. Die Knochen bestehen dabei unter anderem aus einem hochporösen Nanokomposit (*Substantia spongiosa*), das aus einer Collagenmatrix, in der nanokristallines Hydroxylapatit vorliegt, aufgebaut ist. Diese Zusammensetzung ermöglicht eine enorme mechanische Belastbarkeit der Knochen bei einem geringen Gewicht.^[82-85] In der Technik

werden poröse Materialien in vielen Bereichen, wie z.B. Filtrationstechnik^[86-88], Katalyse^[89,90], als Trägermaterial der Wirkstoffe in der Medizin^[91,92] usw. eingesetzt.

Bei der Porosität wird zwischen einer „offenen Porosität“ und einer „geschlossenen Porosität“ unterschieden. Wie der Name bereits sagt, sind die Poren bei der „offenen Porosität“ frei zugänglich und bei der „geschlossenen Porosität“ vollständig von der Außenwelt abgeschlossen. Eine weitere grundlegende Unterteilung der Porosität erfolgt in die strukturelle und texturelle Porosität. Die strukturelle Porosität ist ein Bestandteil des porösen Materials, z.B. die Kristallstruktur der Zeolithe. Die texturelle Porosität dagegen wird durch die Packung der Partikeln erreicht, wenn dabei Hohlräume entstehen. Ein Beispiel dafür ist eine Packung von Partikeln in einer HPLC-Säule. Ein weiteres Merkmal der porösen Stoffe ist die Porenradienverteilung. Diese eignet sich jedoch zur groben Kategorisierung, aber nicht zur Klassifizierung, da viele poröse Materialien eine sehr breite Porenradienverteilung besitzen und dies je nach der verwendeten Analysenmethode oft Unregelmäßigkeiten aufweisen. Die Klassifizierung der porösen Stoffe beruht auf ihrer Porengröße. Laut *IUPAC* werden poröse Materialien nach der Porengröße in mikroporös (Porendurchmesser < 2 nm), mesoporös (Porendurchmesser zwischen 2 nm und 50 nm) und makroporös (Porendurchmesser > 50 nm) eingeteilt. Innerhalb jeder Porengröße werden die Poren zusätzlich in geordnete und ungeordnete Porensysteme unterteilt. Die o.g. Klassifizierung ist in der *Abbildung 2.17* dargestellt.^[93,94]

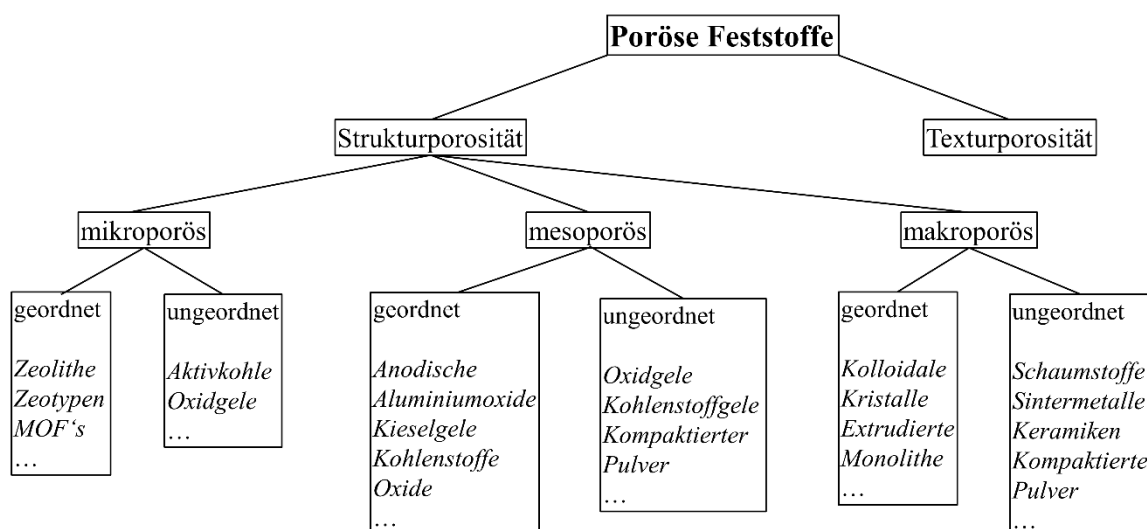


Abbildung 2.17: Klassifikation poröser Materialien.^[94]

Allgemein kann die Porosität eines Materials entweder mechanisch oder physikalisch verändert werden. Bei einem mechanischen Vorgang werden die Poren in das Material praktisch

„reingebohrt“. Eine Möglichkeit poröse Polymere physikalisch herzustellen, ist die Einarbeitung eines Porogens bzw. Porenbildners in die Polymermatrix. Als Porogen wird im Allgemeinen eine Substanz bezeichnet, mit deren Hilfe die Erzeugung poröser Materialien gelingt. Dabei fungiert das Porogen, im Grunde als Templat und wird am Ende der Fertigung eines kompakten Formteils wieder aus diesem entfernt, sodass Hohlräume bzw. Poren zurückbleiben. Porogene können feste, flüssige oder gasförmige Substanzen sein.^[95]

2.6.1 Monolithe

Der Begriff Monolith kommt ursprünglich aus dem altgriechischen (μονόλιθος: monólithos) und bedeutet – „einheitlicher Stein“. In dieser Arbeit werden als Monolithe - monolithische Polymere bezeichnet, die durch radikalische Substanzpolymerisation in der Anwesenheit von einem Porogen gewonnen werden. Als Porogen wurden zuerst Lösungsmittel und danach Lösungsmittelgemische eingesetzt. Bei einem flüssigen Porogen ist es wichtig, dass dieses Monomere vollständig löst, sodass zu Beginn der Polymerisation eine homogene Lösung vorliegt. Umgekehrt darf das gebildete Polymer nicht im Porogen löslich sein, damit eine Phasenseparation stattfinden kann und anschließend das Polymer aus der Lösung ausfällt. Der Mechanismus der Porenbildung mit einem Porogen wurde bereits 1967 von *Seidl et. al.*^[96] beschrieben und 1982 von *Guyot und Bartholin*^[97] erweitert. Zu Beginn der Reaktion enthält die organische Phase sowohl Monomer, Vernetzer, Initiator, als auch ein porogenes Lösungsmittel. Beim Erreichen einer bestimmten Temperatur zersetzt sich der Initiator und die initiiierenden Radikale starten die Polymerisation in der Lösung, dabei werden die sogenannten Polymerisationskeime gebildet. Thermodynamisch sind das Monomer bzw. der Vernetzer bessere Solvatisierungsmitteln für das Polymer als das Porogen. Das bedeutet, dass die ausgefällten unlöslichen gelförmigen Polymerisationskeime mit dem Monomer/Vernetzer gequollen sind. Die Polymerisation setzt sich dann nicht nur in der Lösung, sondern auch in den gequollenen Polymerisationskeimen fort. Wobei die Polymerisation in den Polymerisationskeimen kinetisch bevorzugt ist, da die lokale Konzentration an den Monomeren (Monomer + Vernetzer) in den einzelnen gequollenen Keimen höher ist, als in der umgebenden Lösung. Das heißt, die Polymermoleküle wachsen weiter und bilden mit den anderen Polymerisationskeimen große Polymercluster, diese wiederum wachsen auch weiter bis eine gerüstartige Polymermatrix gebildet wurde. Die gebildete Matrix besteht aus zahlreichen Hohlräumen (Poren) in den Porogen eingeschlossen ist. Das bedeutet, dass der Anteil der Hohlräume in dem endgültigen porösen Polymer (Makroporen) gleich dem Volumenanteil des

porenbildenden Lösungsmittels in der anfänglichen Polymerisationsmischung ist. Im Anschluss kann das Porogen entfernt werden, sodass das poröse Polymer zurückbleibt.^[98-100]

Durch die Auswahl verschiedener Parameter, wie z.B. Lösungsmittelanteil und -zusammensetzung, Vernetzeranteil, sowie Polymerisationstemperatur kann die genaue Porenstruktur gesteuert werden.^[101] Generell führen schlechte Lösungsmittel zu größeren Poren, aufgrund eines früheren Beginns der Phasentrennung.^[102] Ein großer Vernetzeranteil führt zu kleineren Poren aufgrund der frühen Ausbildung von stark vernetzten Kügelchen mit einer reduzierten Tendenz zu koalysieren. Außerdem wird durch die starke Vernetzung der Polymerkeime, deren Quellbarkeit herabgesetzt.^[102] Die Polymerisationstemperatur ist durch ihre Wirkung auf die Kinetik der Polymerisation ein besonders wirksames Mittel zur Kontrolle der Porenstruktur. Je größer Temperatur ist, desto schneller werden auch die Polymerisationskeime gebildet.^[103]

2.6.2 Ugelstad Verfahren

In den 70er Jahren entwickelten *Ugelstad et al.* ein Verfahren zur Herstellung poröser Polymerkörper aus dem, nach dem *Goodwin* Verfahren (s. Kapitel 2.5.2) hergestellten, monodispersen Saat-Latex. Dabei handelt es sich um ein so genanntes Ein-Topf-Verfahren. Das bedeutet, dass die gewünschte PS-Teilchengröße mit der Zweischritt-Quellmethode, ohne Zwischenreinigung und nur einer Polymerisationsphase durchgeführt wird. In der *Abbildung 2.18* ist die praktische Vorgehensweise dargestellt.

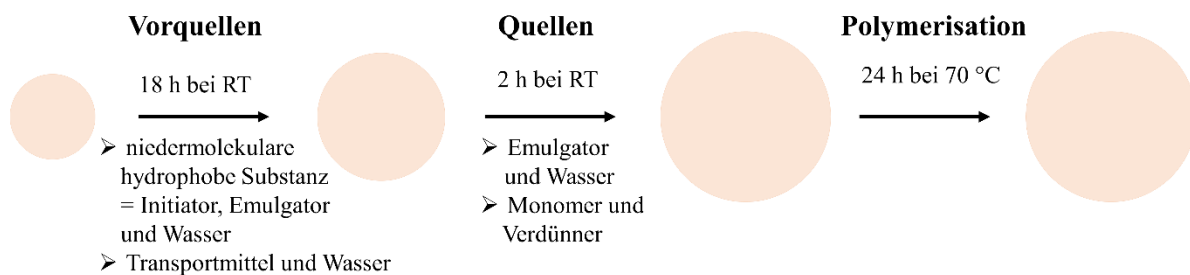


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des Ugelstad Verfahrens.

Im ersten Quellschritt wird der Saat-Latex mit einer Mikroemulsion, bestehend aus niedermolekularen, hydrophoben Radikalstarter (KPS), Emulgator (SDS) und Wasser vorgequollen. Außerdem wird dem System noch ein Transportmittel (Aceton) hinzugefügt, der den Übergang des hydrophoben Initiators aus den Vorquellmulsionströpfchen in den Saat-Latex ermöglicht. Im Anschluss an den ersten Quellschritt wird das Transportmittel dem System entzogen, so dass der Initiator im PS-Latex zurückbleibt und nicht mehr in die

wässrigere Phase gelangt. Vor dem Hauptquellschritt wird dem System noch ein Emulgator (SDS) zur Stabilisierung der PS-Latex in einer wässrigen Lösung hinzugefügt. Anschließend werden in dem System Monomer (DVB) und Verdünner (Toluol) suspendiert. Dabei diffundieren Monomer und Verdünner in den vorgequollenen Saat-Latex, da bezüglich der wasserunlöslichen Substanz (Initiator) ein Konzentrationsgradient herrscht und somit der Saat-Latex um das Zehnfache seiner ursprünglichen Größe gequollen werden kann. Danach erfolgt die Polymerisation unter definierten Rühr- und Temperaturbedingungen. Die Rührgeschwindigkeit darf dabei weder zu hoch, noch zu niedrig eingestellt werden, da sonst labile PS-Partikel entweder zerplatzen oder verschmelzen.^[104-106]

Die Vorteile des *Ugelstad* Verfahrens gegenüber den herkömmlichen Quellverfahren^[107] liegen daran, dass als Ausgangssubstanz ein hochmonodisperser Saat-Latex verwendet wird, dies ermöglicht eine einheitliche Vorquellung mit einer niedermolekularen Substanz = Initiator. Dies führt dazu, dass auch Monomer einheitlich aufgenommen wird und ein monodisperses poröses Endprodukt entsteht. Der weitere Vorteil ist die Verwendung des hydrophoben Initiators, dadurch wird die Polymerisation außerhalb der Latizes vermieden. Außerdem führt der Verzicht auf die Zwischenaufreinigungsschritte zum Kosten- und Zeitersparnis.

2.7 Nanokomposite

Nanokomposite sind Verbundstoffe, die aus zwei oder mehr Sorten von organischen und/oder anorganischen Materialien bestehen und die strukturelle Komponenten einer Größenordnung im Bereich von ca. 1-100 nm aufweisen.^[60,108] Häufig werden Polymere, wie z.B. Polystyrol, als organische Matrix und anorganische Nanopartikel, wie z.B. Titandioxid, als strukturiertes Material verwendet. Durch die Kombination der organischen Matrix mit den Nanobausteinen können komplett neuartige funktionelle Materialien entstehen. Bei der Herstellung von Nanokomposite besteht ein wichtiger Aspekt darin, das große Verhältnis von der Oberfläche zum Volumen auf Nanometerskala zu beachten, da die Nanopartikel aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie zur Agglomeration neigen. Es ist eine Herausforderung die Inkompatibilität an der Grenzfläche zwischen organischen und anorganischen Komponenten zu überwinden und so Nanokomposite zu erhalten.^[109]

Es gibt generell zwei Möglichkeiten organische und anorganische Bausteine miteinander zu verknüpfen. Die erste Möglichkeit besteht darin, Systeme zu schaffen, die durch starke kovalente oder koordinative Bindungen miteinander verknüpft sind. Dies geschieht oft durch die Funktionalisierung der Nanopartikel entweder direkt während ihrer nasschemischen

Synthese^[110] oder diese werden im zweiten Schritt nach der Herstellung funktionalisiert^[111]^[112]. In der Literatur sind beide Verfahren mittlerweile sehr gut beschrieben. Dabei sind das Silicium und seine Verbindungen am häufigsten und somit am besten untersucht.^[113-118] Das liegt unter anderem an der einfachen Knüpfung der sehr stabilen Si-O-Si-Bindungen. Nanokomposite aus Silicium-Verbindungen werden oft durch Sol-Gel-Verfahren oder durch die Funktionalisierung des Siliciumoxids mit (Meth)Acryl-Gruppen hergestellt^[118]. Jedoch können sich die spezifischen Eigenschaften der Nanopartikel (z.B. Quantenpunkte, Supermagnetismus, Plasmonresonanz, Bandlückenreduktion usw.) durch ihre Oberflächenfunktionalisierung verändern. Aus diesem Grund werden die organischen und anorganischen Bausteine oft nur durch schwache Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals- oder elektrostatische Kräfte) miteinander verknüpft.^[109]

Die Nanokomposite sind vielseitig anwendbar und kommen aktuell in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens vor. So werden diese z.B. als Zahnfüllmaterialien, wegen der höheren Abriebhärte im Vergleich zu den rein organischen Systemen oder als kranzfeste Beschichtung der Brillengläser eingesetzt. Außerdem werden Nanokomposite vielfach in der Elektronik (s. *Abbildung 2.1*) eingesetzt.

2.8 Pyrolyse

Als Pyrolyse wird die thermische Zersetzung von organische Substanzen unter Ausschluss von Sauerstoff, Kohlendioxid oder Wasser bezeichnet. Besonders für heterogene organische Stoffe stellt die Pyrolyse ein geeignetes Umwandlungsverfahren dar. Die flüchtigen Stoffe werden im Temperaturbereich zwischen 150 – 900 °C ausgetrieben und große komplexe oder vernetzte Moleküle in wasserstoffreiche Molekülbruchstücke sowie wasserstoffärmere feste Rückstände (“Kohle“) überführt. Dieser Vorgang wird auch als Entgasung, Schwelung oder trockene Destillation bezeichnet.^[119,120] Die Pyrolysereaktionen werden nach Temperaturbereichen unterteilt (s. *Tabelle 2.2*).

Tabelle 2.2: Temperaturbereiche der Pyrolysereaktionen.^[119]

Tiefemperaturpyrolyse	bei Reaktionstemperaturen unter 500 °C
Mitteltemperaturpyrolyse	bei Reaktionstemperaturen zwischen 500 °C und 800 °C
Hochtemperaturpyrolyse	bei Reaktionstemperaturen über 800 °C

Die ersten Untersuchungen zur Pyrolyse von Polystyrol stammen bereits von *Staudinger* und *Steinhofer* aus dem Jahr 1935.^[121] Seitdem wurde in einer Vielzahl von Veröffentlichungen der thermische Abbau von Polystyrol untersucht und beschrieben.^[122-125]

Tabelle 2.3: Einfluss der Vorbehandlung auf die Ausbeute der Pyrolyse vom Polystyrol (bei 900 °C).^[126]

Behandlung	Ausbeute [%]
keine	0
Vernetzung mit DVB (48 %)	6
Vernetzung mit DVB (48 %) und Luftoxidation (17 h bei 250 °C)	47
Vernetzung mit DVB (48 %) und Chlorierung (8 h bei 250 °C)	55
Vernetzung mit DVB (100 %)	8
Vernetzung mit DVB (100 %) bei hohen Drücken (0,69 bar)	80
Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure	84

Reines Polystyrol neigt dazu während der Pyrolyse vollständig in die Gasphase überzugehen. Aus diesem Grund werden Polystyrolpolymere zur Herstellung von karbonisierten Endprodukten meistens mit dem Divinylbenzol (DVB) vernetzt. Die Eignung hochvernetzter Polymere zur Karbonisierung wurde in der Literatur erstmals 1975 von *Noward* und *Knutton* erwähnt.^[127] In der *Tabelle 2.3* sind einige ausgewählte Beispiele für die Modifizierung von Polystyrol und deren Einfluss auf die Ausbeute dargestellt. Wie in der *Tabelle 2.3* dargestellt, wird die größte Ausbeute an dem karbonisierten Produkt durch die Vorbehandlung mit der rauchenden Schwefelsäure (Sulfonierung) erreicht. Das Ziel dieser Vorbehandlung besteht darin, die Polymermatrix unschmelzbar und somit die Pyrolyse der synthetischen Polymere wirtschaftlicher zu machen. Der Reaktionsmechanismus der Sulfonierung beruht auf der elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion (s. *Abbildung 2.19*). Dabei wird der aromatische Ring des Polystyrols/DVBs vom Elektrophil (HSO_3^+) angegriffen und die H-Atome durch HSO_3 ersetzt. Die Bildung des σ -Komplexes ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Außerdem muss bei der Sulfonierung das gebildete Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, da es sich um eine reversible Reaktion handelt.^[128,129]

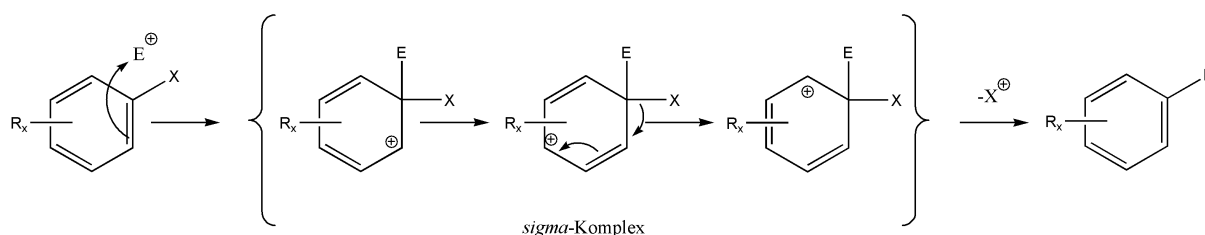


Abbildung 2.19: Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion.^[129]

Mehrere Literaturquellen^[130-133] bestätigen durch die Untersuchung an den sulfonierten und unsulfonierten Styrol/DVB-Copolymeren, dass mit steigendem Schwefel-Anteil auch die Unschmelzbarkeit der Polymere steigt. *Matsuda et al.*^[133] geben als Grund für die bessere thermische Beständigkeit der sulfonierten Styrol/DVB-Copolymere die Bildung der Sulfonylgruppen (R-SO₂-R) an. Dabei können im Verlauf der Pyrolyse durch die Reduktion noch stabilere Schwefelbrücken (R-S-R) entstehen. Anders gesagt, um größere Ausbeute an dem karbonisierten Produkt zu erreichen, müssen die Polymere im Idealfall vollständig sulfoniert sein. Die rauchende Schwefelsäure (Oleum) kann in die großen Poren unvernetzter Polymere besser eindringen, als in die kleinen Poren hochvernetzter Polymere. Außerdem sind die vernetzten Polymere in ihrer Quellfähigkeit eingeschränkt, dies könnte dazu führen, dass das Oleum nicht in das Innere des Polymers eindringen kann und somit die Sulfonierung nur an der Oberfläche stattfindet. Das führt wiederum dazu, dass der sulfonierte Kern während der Pyrolyse in die Gasphase übergeht und so ein Hohlraum bzw. Poren entstehen. Somit trägt die Verwendung des Oleums bei der Pyrolyse hochvernetzter Polymere zusätzlich zur Schaffung des Porensystems bei.

3. Zielsetzung und Konzept

3.1 Zielsetzung und Konzept der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, poröse Kohlenstoff-basierte Titandioxid-Nanokomposite zu synthetisieren. Als Erstes sollten neue Methoden entwickelt werden, um poröse Polymere mit einer einheitlichen NP-Beladung zu erhalten. Durch die anschließende Pyrolyse soll der Kohlenstoffgehalt dieser Nanokomposite gesteigert werden. Die Strategie dieser Arbeit ist in der *Abbildung 3.1* zusammengefasst.

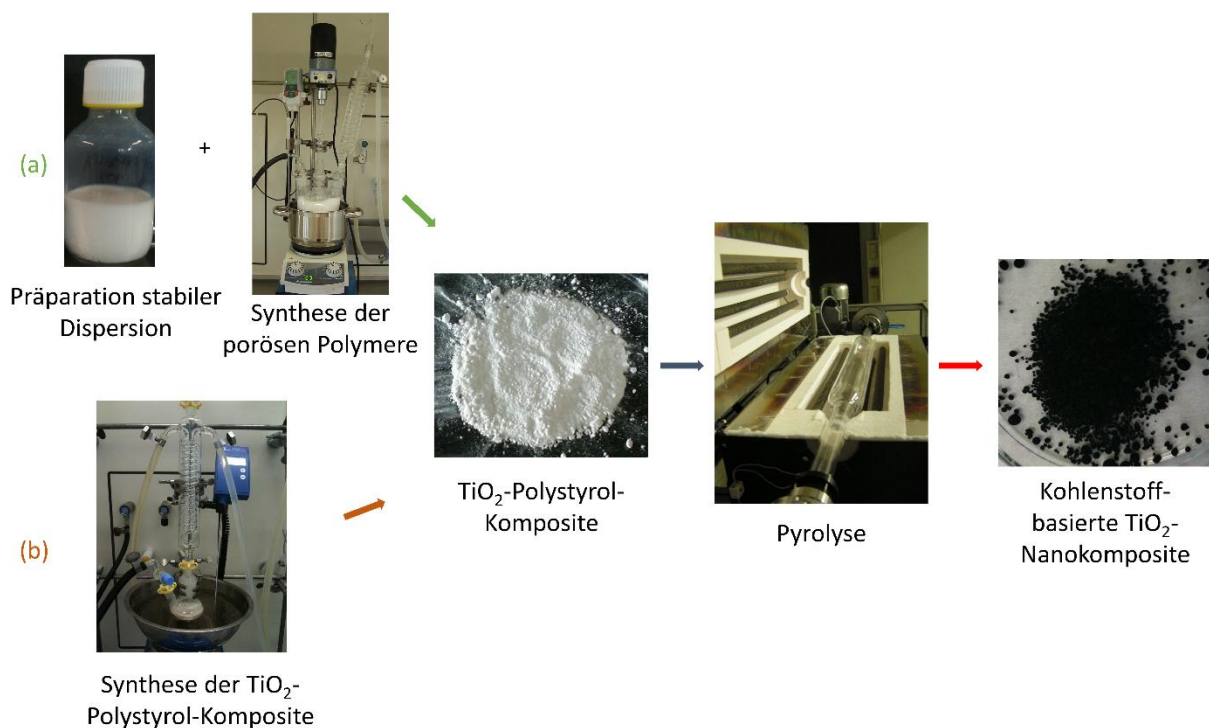


Abbildung 3.1: Strategie der Arbeit.

Als Erstes werden die Titandioxid-Nanopartikel in die porösen vernetzten Polymere auf Polystyrolbasis eingebunden. Für viele weitere Anwendungen kann es vom Vorteil sein, keine weiteren funktionellen Gruppen in der Nanokompositstruktur vorliegen zu haben. Daher ist das Polystyrol als Polymer ausgewählt worden, da es nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Außerdem ist Styrol in großen Mengen kostengünstig verfügbar und es ist bekannt, dass sich vernetztes Polystyrol effektiv karbonisieren lässt (vgl. Kapitel 2.8). Es gibt zwei Möglichkeiten, um die Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite zu synthetisieren. Erster Weg ist es zuerst das poröse Polymer zu synthetisieren und parallel dazu eine stabile Dispersion zu präparieren und im nächsten Schritt dieses Polymer damit zu imprägnieren. Der zweite Weg ist die so genannte ‚*in situ*‘ Synthese. Dabei werden die Nanopartikel während der Synthese zu

dem Monomer hinzugefügt und es entstehen auf dem direkten Weg Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite. Außerdem sollen Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite im Anschluss pyrolysiert werden. Die Pyrolyse wird unter Sauerstoffausschuss in einer Stickstoffatmosphäre bei den Temperaturen bis zu 900 °C durchgeführt. Es ist wichtig, dass das Polystyrol vernetzt ist und nicht, als Monomer während der Pyrolyse entweichen kann. Dabei sollen Wasserstoff-, Sauerstoff- und die Stickstoffatome (Katalysator) zum größten Teil aus den Nanokomposite entfernt werden, sodass nach der Pyrolyse Kohlenstoff-basierte Titandioxid-Nanokomposite entstehen. Ein weiterer Vorteil vom Polystyrol als Ausgangsmaterial ist, dass es nicht nur ein hohen Kohlenstoffanteil besitzt, sondern auch seine chemische Struktur der von Graphit ähnlich ist (s. *Abbildung 3.2*) und durch die Pyrolyse diese Gleichartigkeit im Idealfall noch verstärkt wird. Zudem erlaubt die Pyrolyse synthetischer Polymere eine bessere Steuerung der Reproduzierbarkeit des Kohlenstoff-basierten Produktes.

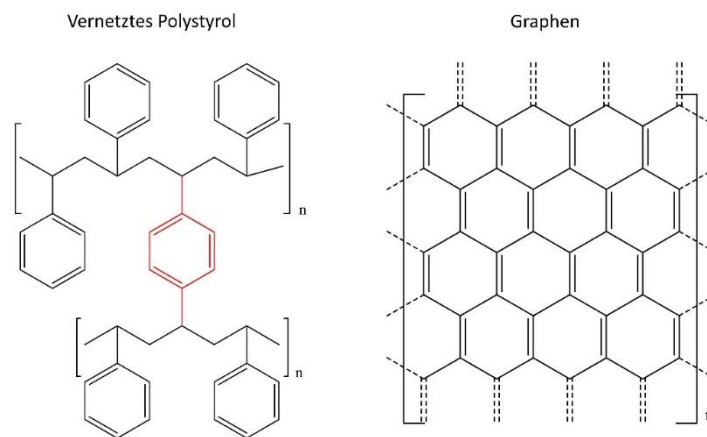


Abbildung 3.2: Chemische Struktur vom vernetzten Polystyrol (links) und Graphen – Monolage des Graphits (rechts).

Die Titandioxid-Nanopartikel sollen nicht nur homogen verteilt in Polymer vorliegen, sondern auch mit dem Polymer durch diverse Wechselwirkungen fest verbunden sein. Damit nach der Pyrolyse ein Titandioxid-Kohlenstoff-Verbundmaterial entsteht und die Titandioxid-Nanopartikel sich während der Pyrolyse nicht vom Polymer ablösen. Das bedeutet, dass die Titandioxid-Nanopartikel vor dem Einbinden in das Polymer in einem Medium dispergiert werden müssen, um die Nanopartikelagglomerate zu spalten und somit die homogene Verteilung gewährleisten zu können. Eine weitere Herausforderung besteht darin, die hydrophile Titandioxid-Nanopartikel in das hydrophobe Polystyrol einzubinden.

3.2 Praktische Vorgehensweise

Vor dem Beginn der Synthesen der porösen Nanokomposite soll noch die Präparation der stabilen Dispersionen näher untersucht werden. Als Erstes sollen die optimalen Bedingungen

für die Präparation der stabilen Dispersionen mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode ermittelt werden. Dazu sollen die Titandioxid-Nanopartikel in mehreren Lösungsmitteln mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften bei diversen Präparationsbedingungen dispergiert werden. Dabei sollen die Bestrahlungsstärke sowie die Bestrahlungsdauer variiert werden. Die Stabilität dieser Dispersion soll visuell, sowie über die dynamische Lichtstreuung (DLS) untersucht werden. Unter den so ermittelten Dispergierbedingungen sollen zwei Experimentreihen durchgeführt werden (s. *Abbildung 3.3*). Dabei sollen es insgesamt vier unterschiedlichen Titandioxid-Nanopartikeltypen *AEROXIDE®TiO₂ P25* (P25), *AEROXIDE®TiO₂ P90* (P90), *AEROXIDE®TiO₂ PF2* (PF2) und *AEROXIDE®TiO₂ T805* (T805) der Firma *Evonik* untersucht werden. Innerhalb der ersten Versuchsreihe sollen die Titandioxid-Nanopartikel in 16 Lösungsmittel mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften dispergiert werden. Durch diese Auswahl der Lösungsmittel ergibt sich eine fest definierte Sphäre in einem dreidimensionalen Hansen-Löslichkeitsparameter-Raum, dieser wird weiter auch als HSP (Hansen Solubility Parameters) Sphäre bezeichnet. Innerhalb der zweiten Versuchsreihe wird zuerst die HSP Sphäre definiert, dadurch ergeben sich 9 Lösungsmittel und 9 jeweiligen Lösungsmittelgemische.

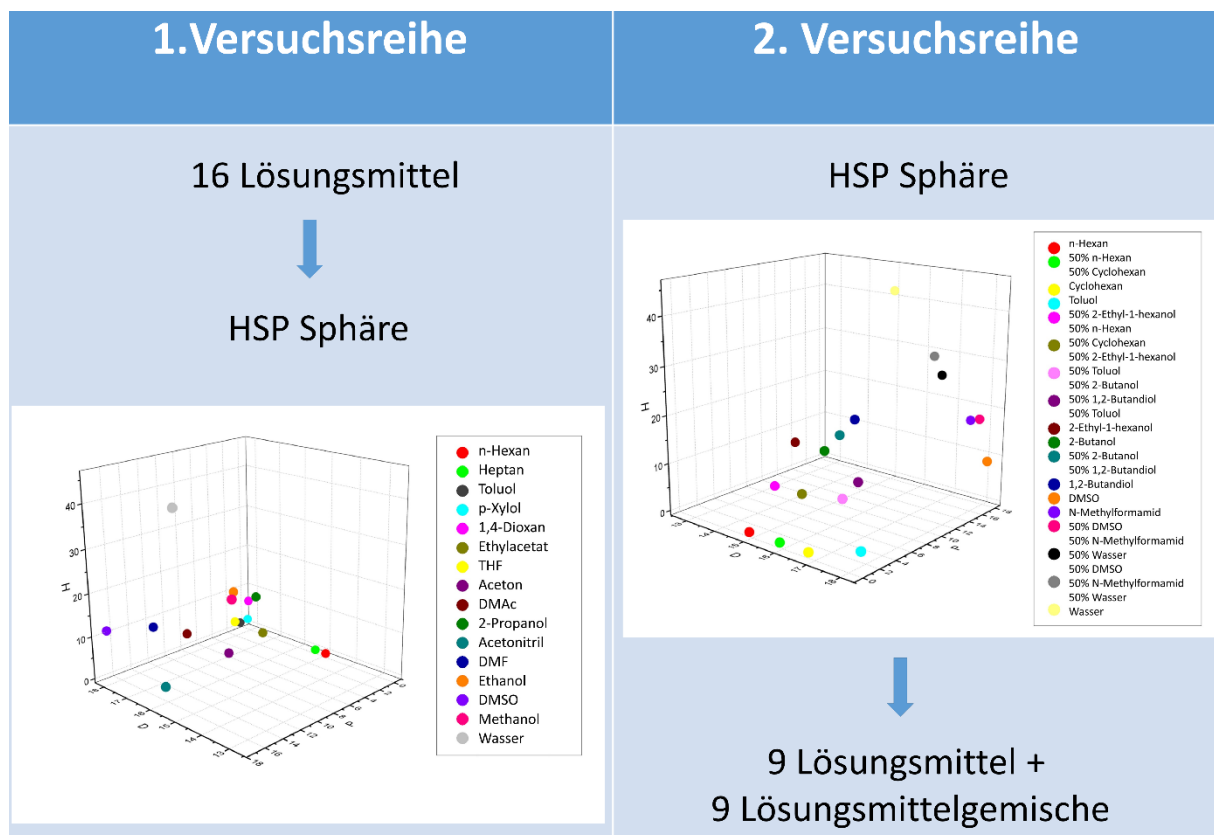
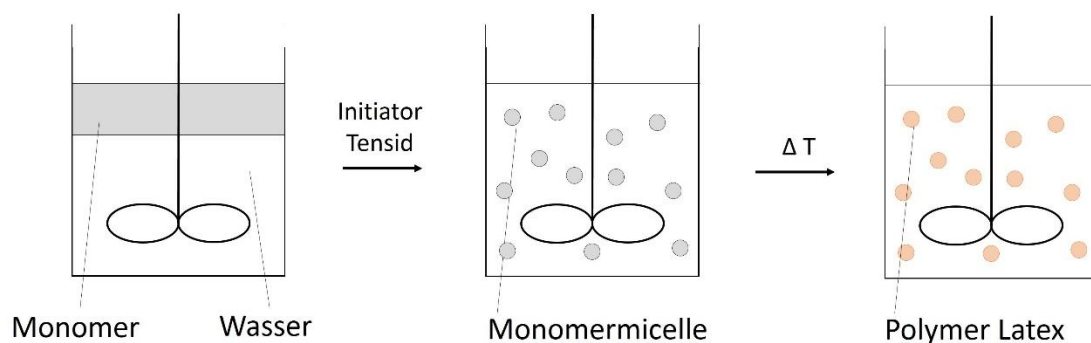


Abbildung 3.3: Vergleich der beiden Testreihen zur Präparation der stabilen Dispersionen.

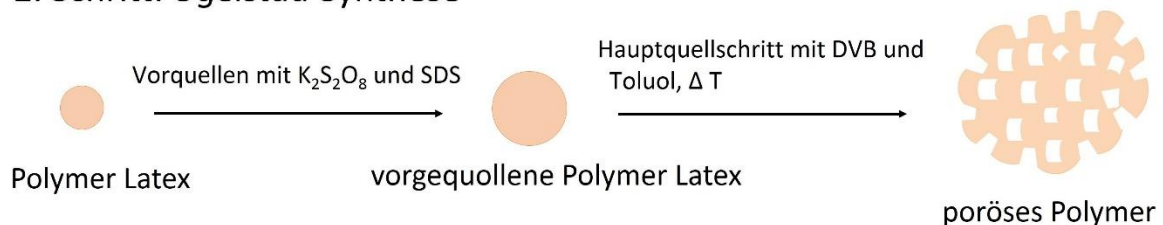
Die Charakterisierung dieser Dispersionen soll visuell, sowie über dynamische Lichtstreuung untersucht werden. Dabei werden die stabilen Dispersionen über mehrere Tage in ihrer

Langzeitstabilität erneut mittels DLS untersucht und visuell betrachtet. Die Lösungsmittel sollen nach Abschluss der Messungen in Abhängigkeit von der Langzeitstabilität und der Partikelgröße in „gute“ und „schlechte“ Lösungsmittel unterteilt werden. Diese Werte sollen danach in das HSPiP v3 Programm (Hansen Solubility Parameters in Practice v3) eingetragen werden. Anschließend berechnet diese Software anhand der eingetragenen Daten das neue stabile Dispersionsmedium für die jeweilige Nanopartikelsorte. Die Titandioxid Dispersionen in diesen Lösungsmittel sollen ebenfalls visuell und auch mittels DLS-Messung auf ihre Langzeitstabilität untersucht werden.

1. Schritt: *Goodwin* Emulsionspolymerisation



2. Schritt: *Ugelstad* Synthese



3. Schritt: Imprägnierung mit Nanopartikel

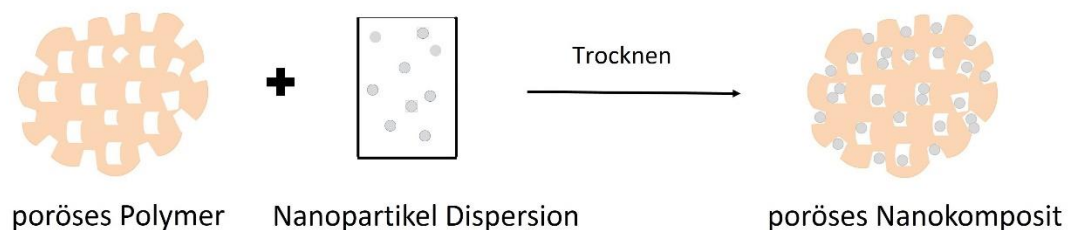


Abbildung 3.4: Herstellung der porösen Polystyrol-Komposite mittels des Zwei-Quellschritt-Verfahrens und anschließende Imprägnierung mit Titandioxid-Nanopartikel.

Die Erzeugung der porösen Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite soll insgesamt auf drei unterschiedlichen Synthesewegen erfolgen. Bei dem ersten Syntheseansatz soll ein poröses

vernetztes Polystyrol nach einem Zweischnitt-Quellverfahren nach *Ugelstad*^[104–106] hergestellt werden. Als Ausgangssubstanz für die Ugelstad-Synthese soll Polystyrol-Latex dienen, diese wird durch die Suspensionspolymerisation nach *Goodwin*^[80] hergestellt werden. Die Charakterisierung der Syntheseprodukte soll über die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfolgen. Die Oberflächencharakterisierung und die Untersuchung der Porenstruktur erfolgt durch die Messung der spezifischen BET-Oberfläche. Parallel zur Synthese wird eine stabile Titandioxid-Nanopartikel-Ethanol-Dispersion hergestellt. Die Titandioxid-Nanopartikel sollen in Ethanol mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode dispergiert werden. Die Stabilität dieser Dispersion soll visuell, sowie über dynamische Lichtstreuung untersucht werden. Anschließend soll das poröse Polystyrol mit dieser Dispersion imprägniert werden. Die äußere Beschaffenheit des Materials und die Verteilung der Titandioxid-Nanopartikel in der Polymermatrix soll mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der BET-Messung erneut untersucht werden. Die schematische Darstellung der einzelnen Syntheseschritte zeigt die *Abbildung 3.4*.

Die zweiten und dritten Synthesen sind die so genannten „*in situ*“-Synthesen, d. h. es werden Nanopartikel und Monomer zusammen polymerisiert und somit sofort in das Polymer eingebaut. Bei dem zweiten Syntheseansatz handelt sich um eine tensidfreie Emulsionspolymerisation in der wässrigen Phase. Dabei wird das herkömmliche Tensid durch Nanopartikel ersetzt. Die Nanopartikel stabilisieren die innere Phase, in der Monomer und der Initiator vorliegen, d. h. nach dem Polymerisieren sollen Polymerkugeln entstehen, die mit den Nanopartikel dekoriert sind. Diese tensidfreie Polymerisation wird auch oft nach dem Erfinder, als Pickering Emulsionspolymerisation bezeichnet. Der Anteil an Titandioxid in den Nanokomposite nach der Synthese wird durch die Elementaranalyse, sowie die thermogravimetrische Analyse untersucht. Weitere Charakterisierung dieser Nanokomposite erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie und der BET-Messung.

Pickering Emulsionspolymerisation

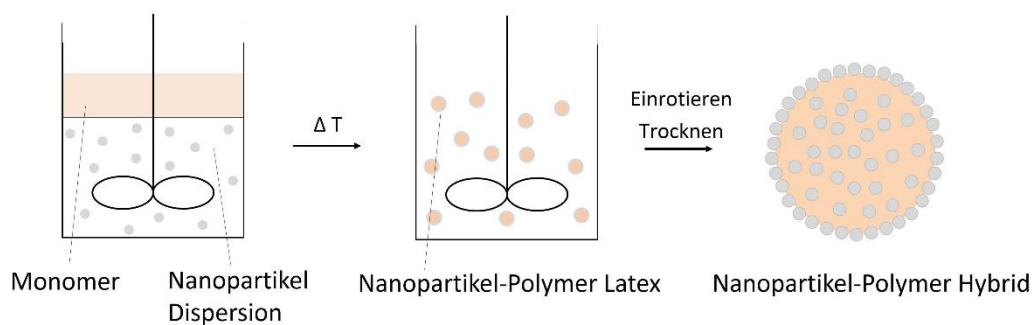


Abbildung 3.5: Herstellung der Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite durch Pickering Emulsionspolymerisation.

Der dritte Syntheseweg beruht auf einer vernetzenden radikalischen Polymerisation. Die Nanopartikel werden zuerst in einem Poren dispergiert, mittels DLS-Messung untersucht und dann zum Monomer hinzugegeben und polymerisiert. Dabei entstehen poröse vernetzte Nanokomposite (s. *Abbildung 3.6*).

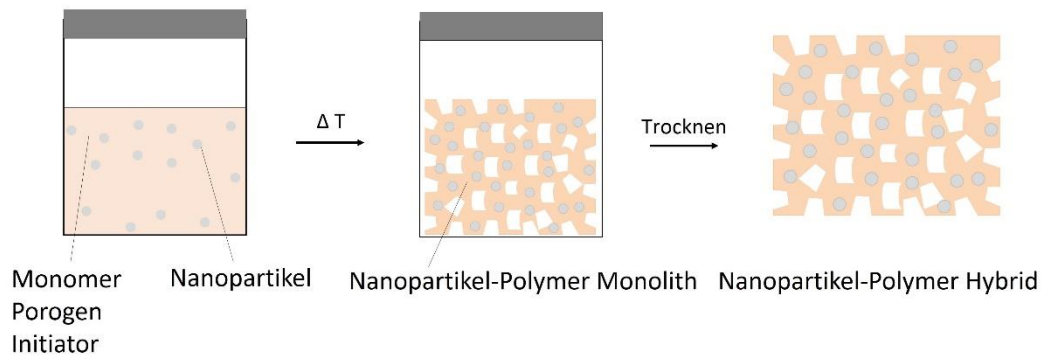


Abbildung 3.6: Herstellung der porösen *Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite* durch die vernetzte radikalische Polymerisation.

Die Charakterisierung dieser Nanokomposite erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie und die Bestimmung der Porosität mittels der BET-Messung. Der Anteil an Titandioxid wird durch die Elementaranalyse, sowie thermogravimetrische Analyse untersucht.

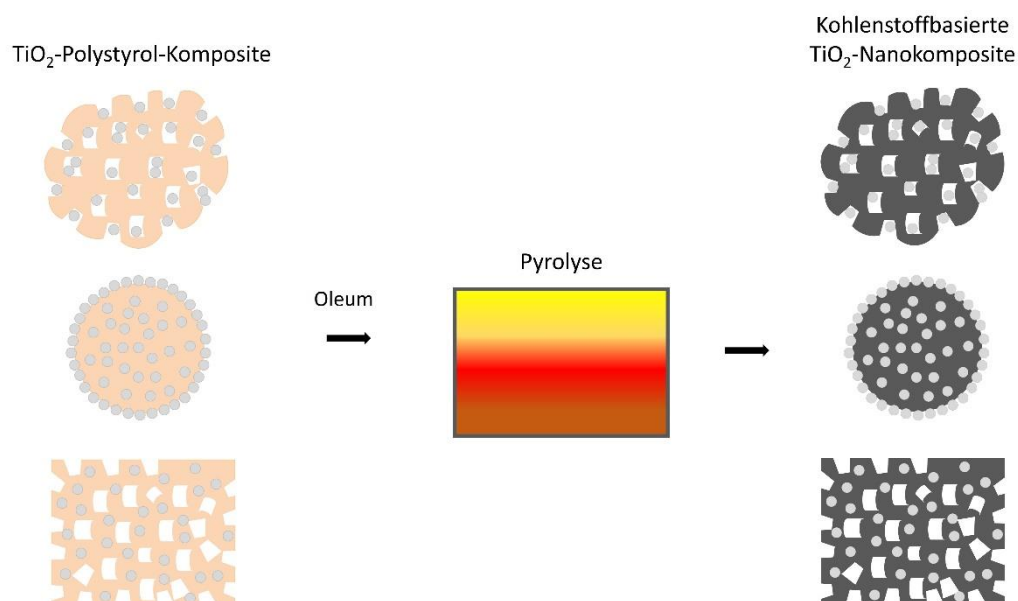


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Pyrolyse der *Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite*.

Anschließend sollen alle diese Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite pyrolysiert werden (s. *Abbildung 3.7*). Die Pyrolyse wird unter Sauerstoffausschluss in einer Stickstoffatmosphäre bei den Temperaturen bis zu 900 °C durchgeführt. Die Kohlenstoffbasierten Titandioxid-Nanokomposite sollen erneut mittels Rasterelektronenmikroskopie, Messung der spezifischen BET-Oberfläche, der Elementaranalyse und der thermogravimetrische Analyse charakterisiert werden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Titandioxid-Nanopartikel Dispersionen

4.1.1 Verwendende Titandioxid-Nanopartikel

In dieser Arbeit wurden insgesamt vier unterschiedliche Titandioxid-Nanopartikeltypen *AEROXIDE®TiO₂ P25* (P25), *AEROXIDE®TiO₂ P90* (P90), *AEROXIDE®TiO₂ PF2* (PF2) und *AEROXIDE®TiO₂ T805* (T805) der Firma *Evonik* untersucht. Die Nanopartikel wurden durch das *AEROSIL®-Verfahren* der Firma *Evonik* hergestellt. Die *Abbildung 4.1* zeigt die schablonenhafte Darstellung dieser Nanopartikeltypen. Die Werte für die mittlere Primärpartikelgröße und die BET-Oberflächen stammen von dem Hersteller.^[134]

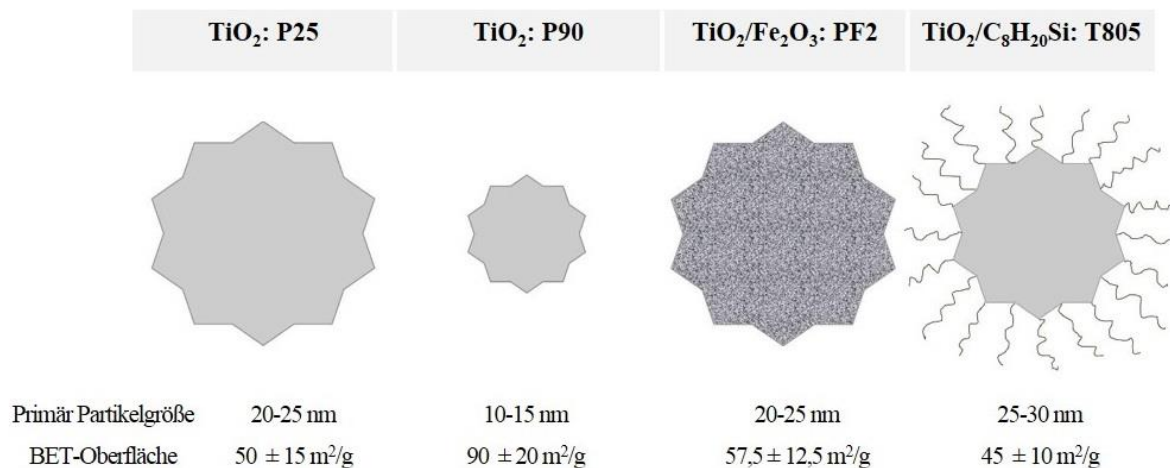


Abbildung 4.1: Die schablonenhafte Darstellung der vier verwendeten *AEROXIDE®TiO₂* Nanopartikeltypen.

Die P25 Nanopartikel bestehen kristallographisch aus etwa 75 % Anatase sowie 25 % Rutil und haben eine mittlere Primärpartikelgröße von ca. 20 nm. Die P90 Nanopartikel bestehen kristallographisch aus etwa 90 % Anatase sowie 10 % Rutil und haben eine mittlere Primärpartikelgröße von ca. 10 nm. T805 und PF2 basieren auf P25, d. h. kristallographisch bestehen sie aus etwa 75 % Anatase und 25 % Rutil. Bei den T805 Nanopartikel handelt es sich um ein hydrophobes TiO₂/C₈H₂₀Si-Mischoxid, dabei wird die Oberfläche der herkömmlichen P25 Nanopartikel mit Octylsilan hydrophobiert. Die mittlere Primärpartikelgröße liegt bei ca. 25 nm. Bei den PF2 Nanopartikel handelt es sich um ein hydrophiles TiO₂/Fe₂O₃-Mischoxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von ca. 20 nm.

4.1.2 Präparation der Titandioxid-Nanopartikel Dispersionen

Das Dispergieren von Partikeln in Flüssigkeiten ist ein häufig eingesetztes Verfahren für die Herstellung verschiedener Produkte, wie z.B. Farben, Shampoos oder Polituren. Die einzelnen Partikel werden durch verschiedene physikalische und chemische Anziehungskräfte, so wie die der Van-der-Waals-Kraft und der Flüssigkeitsoberflächenspannung, zusammengehalten. Um Partikel in einer Flüssigkeit zu deagglomerieren oder zu dispergieren, müssen diese Anziehungskräfte überwunden werden. Dies geschieht z.B. durch die Bestrahlung mit intensivem Ultraschall, mit einer Ultraschallsonotrode (s. *Abbildung 4.2*).

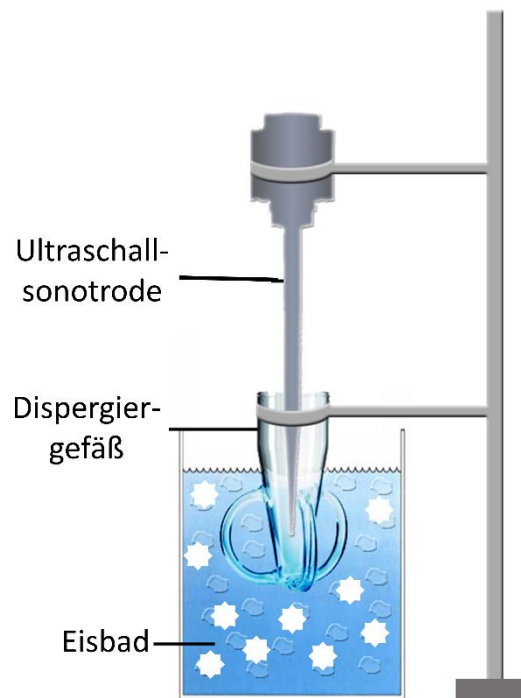


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau einer Ultraschallsonotrode beim Dispergieren.

Bei der Beschallung von Flüssigkeiten entstehen durch die Schallwellen abwechselnd Niederdruck-Phasen (Rarefaktion / Entspannung) und Hochdruck-Phasen (Kompression / Verdichtung). Dadurch werden mechanische Einflüsse erzeugt, die auf die elektrostatischen Anziehungskräfte, wie Van-der-Waals-Kräfte wirken. Während eines Niederdruckzyklus bilden die hochenergetischen Ultraschallwellen kleine Blasen in der Flüssigkeit. Erreichen diese Hohlräume ein Volumen, bei dem sie keine weitere Energie absorbieren können, platzen sie während eines Hochdruckzyklus. Dieses Phänomen wird als Ultraschallkavitation bezeichnet. Bei der Ultraschallkavitation werden sehr hohe Temperaturen (ca. 5.000 K) und Drücke (ca. 2.000 bar) erreicht. Zudem entstehen durch die Ultraschallkavitation in Flüssigkeiten Hochgeschwindigkeitsstrahlen von bis zu 1.000 km/h. Solche Strahlen trennen die Partikel voneinander, indem sie unter hohem Druck die Flüssigkeit zwischen die Partikel

pressen. Kleinere Partikel werden in den Flüssigkeitsstrahlen beschleunigt und kollidieren bei hohen Geschwindigkeiten miteinander. Dabei können größere Partikel-Agglomerate auf Nanogröße verkleinert werden.^[135]

In dieser Arbeit wurden die TiO₂-Nanopartikel mit einer Ultraschallsonotrode *Sonoplus HD 3200* (200 Watt) der Firma *Bandelin* dispergiert. Vor dem Dispergieren wurden alle Lösungsmittel über einer Filterspritze mit einer Porengröße von 0,2 µm filtriert, um eventuell vorhandenen Staubpartikel, die spätere DLS-Messungen stören würden, aus der Lösung zu entfernen. Dann wurden die Titandioxid-Nanopartikel, sowie das Lösungsmittel eingewogen und in einem Beschallungsgefäß vorgelegt. Dieses Beschallungsgefäß ermöglicht durch die spezielle Form der Seitenarme (s. *Abbildung 4.2*) eine Zirkulation des Dispersionsmediums während des Dispergierens. Dies führt zu einer noch intensiveren und gleichmäßigeren Beschallung der Probe. Der TiO₂-Nanopartikelanteil im Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch lag immer bei 1 % (Gew.-%). Die Probe wurde während der gesamten Bestrahlung von außen mit einem Eisbad gekühlt.

Um die optimalen Dispersionsbedingungen zu ermitteln, wurden innerhalb der ersten Versuchsreihe die Bestrahlungsdauer von 10 Minuten bis maximal 60 Minuten und die Bestrahlungsstärke von 20 W bis maximal 100 W variiert. Danach wurden die Lösungen jeweils 60 Minuten bei einer Leistung von 100 W unter Einwirkung von Ultraschall dispergiert.

4.1.3 Charakterisierung der Titandioxid-Nanopartikel Dispersionen

4.1.3.1 Visuell

Nach dem Dispergieren wurden die Proben erstmals visuell untersucht. Eine Probe wurde als instabil erklärt, wenn sich die Nanopartikel sofort oder innerhalb von 24 Stunden nach dem Dispergieren absetzten. Diese wurden nach der DLS-Messung aussortiert. Alle anderen Proben wurden weiterhin beobachtet und mit DLS jeden Tag vermessen. Wenn eine TiO₂-Dispersion visuell gesehen, sowie deren Partikelgrößenverteilung eine Woche lang unverändert blieb, wurde diese Probe als stabil bezeichnet.

4.1.3.2 Brechungsindex

Um die TiO₂-Lösungsmittelgemisch-Dispersionen mit der dynamischen Lichtstreuung untersuchen zu können, muss zuerst der Brechungsindex vom jeweiligen Gemisch bestimmt werden. Zur Messung der Brechungsindices wurde in dieser Arbeit ein Abbe-Refraktometer der Firma *A. Krüss Optronic GmbH* verwendet. Der Refraktometer nutzt das Verhalten von

Licht am Übergang zwischen einem optisch dichteren Medium (Messprisma) und optisch dünneren Medium (Probe) aus. Zur Bestimmung des Brechungsindex wurde ein Tropfen des Lösungsmittelgemisches auf das beleuchtete Prisma aufgetragen und über ein zweites Prisma verschlossen. Während der gesamten Messung wurde die Probe im Refraktometer über einem Thermostat bei 25 °C temperiert. Die Einstellung des Hell-Dunkel-Bereiches und der Schärfe der Hell-Dunkel-Grenze erfolgt mit einem Kompensator.

4.1.3.3 Dynamische Viskosität

Ein weiterer Parameter, den man für die Untersuchung der TiO₂-Lösungsmittelgemisch-Dispersionen mit der dynamischen Lichtstreuung benötigt, ist die dynamische Viskosität. Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität wurde in dieser Arbeit ein Rotationsrheometer *Physica MCR 301* der Firma *Anton Paar* verwendet. Dabei handelt es sich um ein Platte-Platte-Messsystem (s. *Abbildung 4.3*).

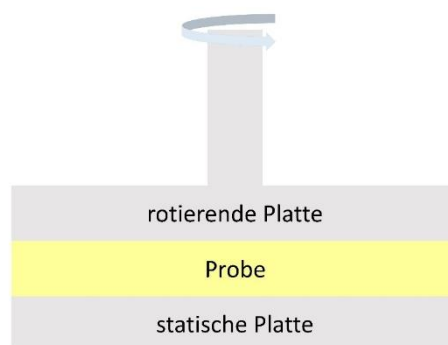


Abbildung 4.3: *Platte-Platte-Messsystem eines Rotationsrheometers.*

Die Probe wird in einem definierten Messspalt gesichert. Dabei ergibt sich aus dem Drehmoment und der Messgeometrie die Schubspannung und aus der Winkelgeschwindigkeit und der Geometrie die Scherrate. Die dynamische Viskosität η ergibt sich aus dem Quotienten von Schubspannung τ und Schergeschwindigkeit γ .

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4.1)$$

Wenige Tropfen des Lösungsmittelgemisches wurden auf die untere Platte aufgetragen und die obere Platte wurde nach unten gefahren. Während der Messung führte die obere Platte die Rotationsbewegung aus, die untere Platte bewegt sich nicht. Die Probe wurde während der Messung über einem Thermostat bei 20 °C sowie 25 °C temperiert.

4.1.3.4 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine wichtige Technik im Bereich der Nanotechnologie. Mit der DLS können hydrodynamische Radien, Verteilungsbreiten und

Aggregationseffekte von Partikeln bestimmt werden. Die DLS ermöglicht eine schnelle Größenbestimmung von Nanopartikel verschiedenster Materialform und Herkunft. Das Messprinzip der DLS (auch Photonen-Korrelationsspektroskopie (PCS) oder Quasielastische Lichtstreuung (QELS) genannt) basiert auf der Detektion der Bewegungen von Molekülen. Dabei wird das gestreute Licht eines Lasers an gelösten Makromolekülen und suspendierten Nanopartikel ausgewertet. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung kommt es zu zeitlichen Änderungen bzw. Fluktuationen der Streulichtintensität.^[136]

In dieser Arbeit wurden alle DLS-Messungen mit dem *StabiSizer® PMX 200 CS* der Firma *Particle Metrix* durchgeführt. Die Probe wurde nach dem Dispergieren in ein Schnappdeckelgläschen umgefüllt und in diesem im Folgenden vermessen. Es wurde immer eine Dreifachbestimmung, die jeweils aus drei einzelnen Messungen je 60 Sekunden bestand, durchgeführt. Die Partikelgrößenverteilung wurde als Intensitätsverteilung gemessen und dann in die Anzahlverteilung nach Mie umgerechnet. Es handelt sich in dieser Arbeit immer um mittlere Partikelgrößen in Bezug auf die Anzahlverteilung. Die erste DLS-Messung wurde unmittelbar nach dem Dispergieren durchgeführt. Zur Überprüfung der Langzeitstabilität wurde bei den stabilen Proben eine weitere Partikelgrößenmessung im Abstand von 24 Stunden eine Woche lang durchgeführt.

4.1.4 Berechnungen der HSP der Nanopartikel

Mit der *HSPiP*-Software können die Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP) für die jeweiligen Nanopartikeltypen berechnet werden. Als Erstes werden die verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische bewertet und die Daten ins Programm eingegeben. Die Bewertung ist anhand der visuellen Ergebnisse und der DLS-Messungen möglich (s. Abschnitt 4.1.3.1 und 4.1.3.4). Dispersionen die eine Woche lang stabil waren, wurden mit einer Eins, also „sehr gut“ bewertet. Eine Sechs, also „schlecht“, haben die Lösungsmittel bekommen, wo das Dispergieren der Partikel zu noch größeren Agglomeraten geführt hat. Für jeden Nanopartikeltyp wurde eine maximale Partikelgröße definiert. Waren die Nanopartikel größer als die festgelegte Maximalgröße oder die Dispersion weniger als eine Woche stabil, wurde eine Zwei vergeben. Eine Drei wurde vergeben, wenn die letzten beiden Kriterien gleichzeitig erfüllt sind. Bei einer sehr schnellen Änderung des Dispersionsverhaltens, beispielsweise wenn die Partikelgröße mit der Zeit gestiegen ist, wurde diese mit einer Vier bewertet. Die Fünf wurde nicht vergeben. Alle Berechnungen wurden unter der Berücksichtigung von Donor- und Akzeptorwechselwirkungen und hinsichtlich des Parameters für die Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt.

Die *HSPiP* Software berechnet dann die Hansen-Parameter und außerdem eine definierte Sphäre im Koordinatensystem für den jeweiligen Nanopartikeltyp (s. *Abbildung 2.4*). Als Nächstes werden die so berechneten Hansen-Parameter und der Radius R_0 in das *Solvent Optimizer* der *HSPiP*-Software eingetragen. Mit dieser Option können verschiedene Stoffe (> 10.000 in der Datenbank) nach deren RED-Wert sortiert angezeigt werden. Aus dieser durch das *Lösungsmittel Optimizer* erstellten Liste wurde jeweils ein Lösungsmittel für den jeweiligen Nanopartikeltyp mit möglichst kleinem RED-Wert ausgewählt und deren Dispersionen auf ihre Langzeitstabilität getestet. Dabei mussten die Lösungsmittel mehreren Anforderungen entsprechen, um als das Dispersionsmedium geeignet zu sein bzw. für die weiteren Experimente gewählt zu werden. Das Programm orientiert sich nur an den HS-Parametern, das bedeutet: es wurden vom Programm auch Gase und Feststoffe, als Dispersionsmedium vorgeschlagen, diese kamen dementsprechend nicht in Frage. Substanzen mit einem Siedepunkt niedriger als 50 °C werden nicht gewählt, da sich diese beim Dispergieren verflüchtigen. Gesundheitsschädliche und giftige Substanzen werden auch außer Acht gelassen, da die stabilen Dispersionen anschließend mehreren Syntheseschritten unterzogen werden sollten und es ein umweltfreundliches Produkt entstehen soll. Lösungsmittel, die an der Luft explosive Gemische bilden oder sich in Wasser zersetzen, sollten nicht verwendet werden, da die anschließende Synthese meistens im wässrigen Medium (außer bei der Monolithen-Synthese) stattfinden sollte. Außerdem sollte das Dispersionsmedium hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen bestehen, da zu viele unterschiedlichen funktionellen Gruppen zur Verunreinigung des gewünschten Produktes (nach der Pyrolyse) führen könnten.

4.2 Synthese der porösen Polymere

4.2.1 Imprägnierung mit Nanopartikel

4.2.1.1 Saat-Latex Synthese nach Goodwin

Der Aufbau der Syntheseapparatur ist in der *Abbildung 4.4* dargestellt. Sie besteht aus einem Dreihalskolben, Rückflusskühler, KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr, Ölbad sowie einer Heizplatte mit Thermostat. Die komplette Reaktion wurde unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. In einem Dreihalskolben wurden 0,81 g Natriumchlorid in 331 ml Millipore Wasser gelöst und eine Stunde bei 100 U/min mit Argon gespült. Danach wurden 70 ml Styrol zugetropft und mit 100 ml Millipore Wasser nachgespült. Nach ca. 20 Minuten wurde die Reaktionsmischung zügig bei 500 U/min auf 70 °C hochgeheizt.

Anschließend wurden 0,17 g Kaliumperoxodisulfat in 10 ml Millipore Wasser gelöst, zur Reaktionsmischung zugetropft und mit 20 ml Millipore Wasser nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde bei 500 U/min und 70 °C für 24 Stunden polymerisiert.

Aufarbeitung:

Die erhaltene Suspension wurde 40 Minuten lang bei 8.000 U/min zentrifugiert. Anschließend wurde die Natriumchlorid-Lösung entfernt. Die Probe wurde mit 500 ml Millipore Wasser aufgefüllt und im Ultraschallbad fein suspendiert.



Abbildung 4.4: Syntheseapparatur.

Gehaltsbestimmung:

Es wurden viermal, jeweils 5 ml der Latex-Suspension abpipettiert und gewogen. Die Suspension wurde bei 85 °C im Trockenschrank bis zur Trockne eingengt und erneut gewogen. Der Polymergehalt der Latex-Suspension wird in % (m/m) bezogen auf die Einwaage angegeben. ^[80,137–141]

4.2.1.2 Ugelstad-Synthese

Es wurde die gleiche Syntheseapparatur, die in der *Abbildung 4.4* dargestellt ist, verwendet. Die komplette Reaktion wurde unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

In einem Dreihalskolben wurden 150 ml Millipore Wasser und 40 ml der synthetisierten Latex-Suspension mit einem Polymergehalt von 8 % (m/m) vorgelegt. Diese Suspension wurde eine Stunde lang bei 100 U/min mit Argon gespült.

Zwischenzeitlich wurde die Vorquellemulsion hergestellt. Hierzu wurden 16,08 g Kaliumperoxodisulfat und 2,00 g Natriumdodecylsulfat (SDS) in 60 ml Millipore Wasser bei 40 °C, im Becherglas mittels Magnetrührer voremulgiert.

Der Latex-Suspension wurden 40 ml der so hergestellten Vorquellemulsion zugegeben. Dann wurden 20 ml Aceton in 40 ml Millipore Wasser gelöst und der Latex-Suspension vorsichtig zugetropft, da sonst das Aceton die empfindliche Polystyrolpartikel anlösen könnte. Die Reaktionsmischung wurde 18 Stunden bei 250 U/min vorgequollen. Danach wurde das Aceton am Rotationsverdampfer der Suspension entzogen, um Störungen im weiteren Verlauf der Synthese zu verhindern.

Zu 100 ml der Latex-Suspension wurden 1,11 g SDS gelöst, in 60 ml Millipore Wasser zugegeben und mit weiteren 150 ml Millipore Wasser nachgespült. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur (RT) 30 Minuten bei 250 U/min mit Argon gespült. Danach erfolgte der Hauptquellschritt durch Zugabe der organischen Phase. Diese setzt sich aus 55 ml Divinylbenzol (DVB) und 113 ml Toluol zusammen. Nach zwei Stunden wurde der Hauptquellschritt durch Anheben der Temperatur auf 70 °C beendet. Anschließend wurde die eaktionslösung bei 70 °C und 500 U/min 24 Stunden lang polymerisiert.^[104–106,137,139–141]

Aufarbeitung:

Die erhaltene Suspension wurde abgesaugt und mit Millipore Wasser, Ethanol und wenig Aceton gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt bei 65 °C im Trockenschrank getrocknet.

4.2.1.3 Synthese von TiO₂-Nanokomposite

Zu den porösen Polymeren wurde eine TiO₂-Ethanol-Dispersion zugegeben, diese wurde von Polymeren sofort aufgenommen. Die TiO₂ Nanopartikel wurden mit einer Ultraschallsonotrode in Ethanol eine Stunde lang bei 100 W dispergiert (s. Abschnitt 4.1.2). Der TiO₂-Anteil im Ethanol lag entweder bei 1 % (Gew.-%) oder 4 % (Gew.-%). Anschließend wurden die TiO₂-Nanokomposite bei 65 °C im Trockenschrank eine Woche bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.2.2 Pickering Emulsionspolymerisation

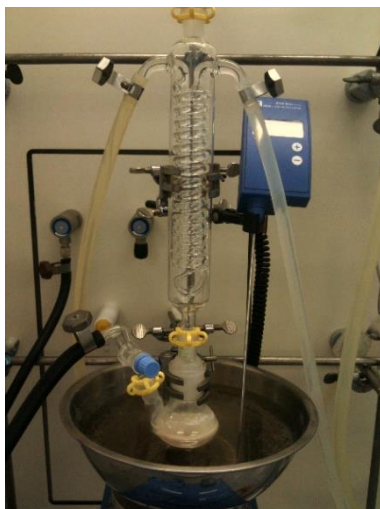


Abbildung 4.5: Syntheseapparatur.

Der Aufbau der Syntheseapparatur ist in der *Abbildung 4.5* dargestellt. Sie besteht aus einem Zweihalskolben, Rückflusskühler, Magnetrührer, Gaseinleitungsrohr, Ölbad sowie einer Heizplatte mit Thermostat. Die komplette Reaktion wurde unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Es wurden 2,5 g (AIBN) in 5 g Monomer (s. *Tabelle 4.1*) gelöst und mit 7,5 g Divinylbenzol (DVB) und mit 7,5 g Hexadecan versetzt.

Tabelle 4.1: Monomerzusammensetzung für die Pickering Synthese.

100 % Styrol	-
50 % Styrol	50 % Vinylphosphonsäure (VPS)
50 % Styrol	50 % Vinylphosphonsäure-dimethylester (VPSDME)
50 % Styrol	50 % 1,4-Cyclohexandimethanol-monovinylether (CDMMVE)
50 % Styrol	50 % 4-Hydroxybutylvinylether (HBVE)

Parallel dazu wurde eine TiO_2 -Wasser-Dispersion hergestellt. Es wurden der TiO_2 -Anteil im Wasser, sowie der Anteil an der Dispersion zum Monomer variiert (s. *Tabelle 4.2*). Dabei wurden TiO_2 Nanopartikel mit einer Ultraschallsonotrode in Millipore Wasser eine halbe Stunde lang bei 100 W dispergiert (s. Abschnitt 4.1.2). Außerdem wurden zwei unterschiedliche TiO_2 Nanopartikeltypen AEROXIDE® TiO_2 P25 und AEROXIDE® TiO_2 P90 der Firma *Evonik* verwendet. Danach wurde die organische Phase in der wässrigen TiO_2 -Dispersion mit einem Ultra Turrax zehn Minuten lang bei 16.000 U/min emulgiert. Das so erhaltene Gemisch wurde in ein 100 ml oder 250 ml Zweihalskolben (je nach Syntheseansatz)

überführt und 20 Minuten lang mit Argon durchflutet. Dann wurde es langsam auf 70 °C erwärmt und 24 Stunden unter Argonzufuhr polymerisiert.^[142]

Tabelle 4.2: TiO₂-Anteil in der Pickering Synthese.

TiO ₂ Nanopartikel [g]	Millipore Wasser [g]	theor. TiO ₂ -Anteil im Polymer [%]
1,05	200	7
2,55	200	17
4,35	200	29

Aufarbeitung:

Die erhaltene Suspension wurde 50 Minuten bei 5.000 U/min zentrifugiert. Anschließend wurden die TiO₂-Nanokomposite bei 65 °C im Trockenschrank eine Woche bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.2.3 Monolith Synthese

Die Syntheseapparatur bestand aus einem Becherglas (als Probenhalter), Ölbad und einer Heizplatte mit Thermostat.

Es wurden 0,15 g des Initiators Azo-*bis*-isobutyronitril (AIBN), 10 g Monomer und entweder 10 g Porogen (Vorversuch) oder 10 g TiO₂-Porogen-Dispersion miteinander vereinigt. Dabei wurden TiO₂ Nanopartikel mit einer Ultraschallsonotrode im Porogen eine halbe Stunde lang bei 100 W dispergiert (s. Abschnitt 4.1.1). Außerdem wurden zwei unterschiedliche TiO₂ Nanopartikeltypen AEROXIDE®TiO₂ P25 und AEROXIDE®TiO₂ T805 der Firma *Evonik* verwendet. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf zwei Schraubdeckelgläser verteilt. Diese wurden verschlossen und im Ölbad bei 70 °C 24 Stunden lang erhitzt.^[143] Die *Tabelle 4.3* zeigt die verwendeten Monomere und Porenbildnern.

Tabelle 4.3: Monomer- und Porogenzusammensetzung für die Monolith Synthese.

Porogen bzw. TiO ₂ -Dispersion	Monomer	
TiO ₂ (P25)-Toluol	100 % DVB	50 % DVB 50 % S
TiO ₂ (P25)-DMF	100 % DVB	50 % DVB 50 % S
TiO ₂ (P25)-Acetonitril	100 % DVB	50 % DVB 50 % S
TiO ₂ (P25)- <i>n</i> -Hexan	100 % DVB	50 % DVB 50 % S
TiO ₂ (P25)-THF	100 % DVB	50 % DVB 50 % S
TiO ₂ (P25)-Methanol	100 % DVB	50 % DVB 50 % S
TiO ₂ (P25)-2-Butanol	100 % DVB	50 % DVB 50 % S
TiO ₂ (T805)-Toluol	100 % DVB	50 % DVB 50 % S
TiO ₂ (T805)-2-Ethyl-1-Butanol	100 % DVB	50 % DVB 50 % S

Aufarbeitung:

Die Polymere wurden aus den Reaktionsgläsern befreit und bei 65 °C im Trockenschrank eine Woche bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.2.3.1 Kriterien zur Auswahl von Lösungsmittelgemischen als Porogen

Bei der Monolith Synthese besteht das Hauptziel darin, Nanokomposite mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche zu erzielen. Dies stellt zwei große Anforderungen an das verwendete Porogen; als Erstes sollen sich die TiO_2 gut in diesem Lösungsmittel dispergieren lassen und zweites soll dieses Lösungsmittel ein guter Porenbildner sein. Tatsächlich sind diese beiden Eigenschaften nicht immer kompatibel mit einander, vor allem für die hydrophile TiO_2 (P25) Nanopartikel werden polare Lösungsmittel für eine stabile Dispersion benötigt. Als Porenbildner eignen sich, allerdings eher unpolare Lösungsmittel. Aus diesem Grund sollten Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Dabei soll ein Lösungsmittel die Stabilität der TiO_2 -NP-Dispersion während der Synthese leisten während das andere Lösungsmittel für die Porosität des Nanokomposites verantwortlich ist. Ein solches Lösungsmittelgemisch kann durch Betrachtung der Hansen-Parameter, von den verwendeten Titandioxid-Nanopartikel als auch von den genutzten Monomeren ausgesucht werden. Für die TiO_2 (T805)-Nanopartikel und Divinylbenzol (DVB) wurden die HSP-Werte in *Lösungsmittel Optimizer* des *HSPiP* Programm (s. Kapitel 4.1.4) eingetragen und nach den jeweiligen RED-Werten sortiert. Aus dieser durch *Lösungsmittel Optimizer* erstellten Liste wurde jeweils ein Lösungsmittel für die TiO_2 (T805)-Nanopartikel und Divinylbenzol (DVB) mit möglichst kleinem RED-Wert ausgewählt und deren Lösungsmittelgemisch als Porogen getestet.

Tabelle 4.4: Lösungsmittelgemische, als Porogen für die Monolith Synthese.

Nanopartikeltyp	Porogen
TiO_2 (T805)	50 % Toluol 50 % 2-Butanol
TiO_2 (P25)	50 % Toluol 50 % 2-Propanol
TiO_2 (P25)	50 % Toluol 50 % DMAc

Für die TiO_2 (P25)-Nanopartikel konnte kein Lösungsmittelgemisch mit einem RED-Wert kleiner 1,3 ermittelt werden, da die TiO_2 (P25)-Nanopartikel und DVB sehr unterschiedliche HSP haben. Aus diesem Grund wurde in einem Diagramm (s. *Abbildung 5.43*) die spezifische BET-Oberfläche gegen die Summe der Hansen-Parameter des jeweiligen getesteten Lösungsmittels eingetragen. Und in einem anderen Diagramm (s. *Abbildung 5.44*) wurde die mittlere Nanopartikelgröße im jeweils getesteten Lösungsmittel nach dem Dispergieren gegen die Hansen-Parameter-Summe des gleichen Lösungsmittels eingetragen. Aus diesen

Diagrammen wird ersichtlich, welche HSP-Summe ein Lösungsmittelgemisch benötigt, um beide Kriterien (Stabilität der NP-Dispersion und Porenbildnereigenschaften) zu erfüllen. Die genaue Vorgehensweise ist im Kapitel 5.4.3 beschrieben. In der *Tabelle 4.4* sind die ausgewählten Lösungsmittelgemische zusammengefasst.

4.3 Pyrolyse der porösen Polymere

Allgemein bedeutet Pyrolyse die thermische Zersetzung organischer Materialien in Abwesenheit von Sauerstoff oder anderer Reaktionspartner. Ziel der Pyrolyse in dieser Arbeit ist das Karbonisieren. Dabei werden die porösen TiO₂-PS-Kompositen in Kohlenstoff-artige Nanokomposite durch Pyrolyse umgewandelt. Das Ziel der Pyrolyse ist es ein Maximum an den kohlehaltigen Feststoffen zu erhalten; aus diesem Grund wurde rauchende Schwefelsäure oder kurz Oleum zum Edukt zugefügt. Beim Oleum handelt es sich um eine sehr reaktive, hygroskopische Flüssigkeit, die das Edukt sulfoniert.

Die Pyrolyse findet in einem abgedichteten, beheizten Drehrohrofen der Firma *HTM Reetz* des Typs *1200-100-600-1* (s. *Abbildung 4.6*) unter Stickstoffatmosphäre statt. Die Temperatur wird mit einem *Eurotherm 3216* reguliert.

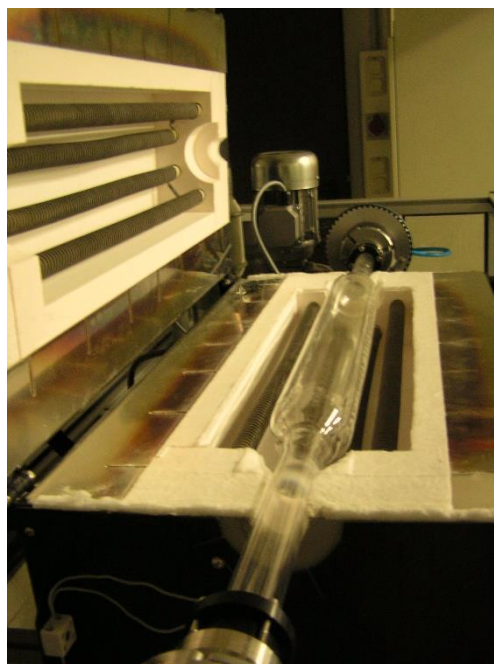


Abbildung 4.6: Drehrohrofen von HTM Reetz.

Vor der Pyrolyse wurden die Proben in einem Verhältnis von 1:1 (Gew.-%) mit Oleum versetzt. Dann zehn Stunden lang unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 500 °C im Drehofen pyrolysiert. Die Heizrate betrug 20 K/min. Anschließend wurde die Temperatur mit der gleichen Heizrate auf 900 °C erhöht und drei Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde der Drehofen heruntergefahren und auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.4 Charakterisierung der Kohlenstoff-basierten Nanokomposite

4.4.1 Bestimmung der Oberfläche über die BET-Isotherme

Die BET-Messung ermöglicht die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, sowie Porengrößenverteilung und Porenvolumen bei Feststoffen. Die Feststoffe besitzen die Fähigkeit eine bestimmte Menge von Gasen und Dämpfen in ihrer Struktur einzulagern. Die Anlagerung eines gasförmigen oder gelösten Stoffes (Adsorptiv) an der Oberfläche eines Feststoffs (Adsorbens) wird als Adsorption bezeichnet. Die Adsorbatmoleküle können entweder durch Physisorptions- oder durch Chemisorptionskräfte an der Oberfläche festgehalten werden. Bei Chemisorption sind höhere Adsorptionsenergien ($> 50 \text{ kJ/mol}$) beteiligt als bei Physisorption ($< 40 \text{ kJ/mol}$). Es hängt damit zusammen, dass bei Chemisorption im Allgemeinen kovalente Bindungen vorliegen, hingegen resultieren die Energien der Physisorption aus den Van-der-Waal's Wechselwirkungen. Außerdem ist die Chemisorption auf eine einzige Monolage beschränkt, wogegen bei Physisorption Mehrschichtadsorptionen möglich sind. Der Zusammenhang zwischen der adsorbierten Gasmenge (Adsorbat) und dem Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs p bei der konstanten Temperatur wird als Adsorptionsisotherme n_{ads} bezeichnet (s. *Gleichung 4.2*).

$$n_{ads} = f(p) \quad (\text{bei } T = \text{cont.}) \quad (4.2)$$

Eine wichtige Adsorptionsisotherme wurde von Brunauer, Emmett und Teller (BET) entwickelt (s. *Gleichung 4.3*). In der *Gleichung 4.3* sind die Symbole folgendermaßen definiert: p = Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs, p_0 = Sättigungsdruck des Adsorptivs, V_A = adsorbiertes Volumen, V_M = Volumen der Monoschicht, C = BET-Konstante bezogen auf die Adsorptions-Enthalpie ($\exp \propto \left[\frac{(H_1 - H_i)}{RT} \right]$, mit H_1 = Adsorptionsenthalpie in der Monoschicht, H_i = Adsorptionsenthalpie in der Schicht i , R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur.

$$\frac{p}{V_A(p_0 - p)} = \frac{1}{V_M C} + \left[\frac{C-1}{V_M C} \right] * \frac{p}{p_0} \quad (4.3)$$

Die BET-Isotherme basiert auf folgende Annahmen:

- Die Adsorbensoberfläche ist homogen, d. h. alle zu besetzende Plätze sind gleich
- Es treten keinerlei Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen der gleichen Schicht
- Es können unendlich viele Schichten adsorbiert werden
- Die Adsorptionswärme ist vom Bedeckungsgrad unabhängig

Die BET-Isotherme besitzt eine gute praktische Anwendbarkeit in einem bestimmten Druckbereich von $0,05 < p/p_0 < 0,2$. Dieser Bereich wird ausgewählt und die Daten der Isotherme werden zur Berechnung der BET-Funktion verwendet, welche gegenüber dem relativen Druck (p/p_0) aufgetragen werden. Es sollte sich eine Gerade mit der Steigerung $(C-1)/V_M C$ und dem Achsenabschnitt $1/V_M C$ ergeben. Die BET-Oberfläche kann dann mit folgender Gleichung bestimmt werden.

$$S_{BET} = \frac{V_M \cdot N_A \cdot A_M}{M_V} \quad (4.4)$$

Die Porengrößenverteilung im Bereich von 6-140 nm kann durch das *Barrett, Joyner und Halenda*-Modell (BJH-Modell) aus der Desorptionsisotherme ermittelt werden. BJH-Modell basiert auf der Kapillarkondensation in den zylindrischen Poren, deren Radius r_p setzt sich aus dem Kelvin-Radius r_k und der mehrlagigen Adsorptionsschichtdicke t zusammen (s. Gleichung 4.5).

$$r_p = r_k + t \quad (4.5)$$

Der Kelvin-Radius r_k kann mit Hilfe der gleichnamigen Gleichung (4.6) (mit γ = Oberflächenspannung des Adsorptivs am Siedepunkt, V_m = Molvolumen des Adsorptivs, R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, p = Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs und p_0 = Sättigungsdruck des Adsorptivs) berechnet werden.

$$r_k = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{RT} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (4.6)$$

Die mehrlagige Adsorptionsschichtdicke t für N₂-Adsorption lässt sich folgend berechnen:

$$t = 10 \cdot \sqrt{\frac{13,99}{\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + 0,034}}$$

Bei der Messung der Porenverteilung werden erstmals alle Poren mit flüssigen Stickstoff gefüllt und dann der Partialdruck schrittweise gesenkt und die Poren werden entsprechend ihrer Größe (groß → klein) nach einander entleert.^{[144] [145]}

In dieser Arbeit wurden die BET-Isothermen an einem *Coulter SA 3100* aufgenommen. Vor Beginn der Messung wurde die Pulverprobe zehn Stunden bei 50 °C unter Hochvakuum vollständig entgast. Stickstoff wurde als Messgas verwendet. Es wird angenommen, dass die mittlere Fläche, die ein Stickstoffmolekül belegt, 0,162 nm ist. Die Adsorptionsmessung soll unterhalb der kritischen Temperatur des Adsorbats, am zweckmäßigsten dicht oberhalb des

Siedepunktes bei Normaldruck, erfolgen. Aus diesem Grund wird die BET-Messung in einem Kältebad bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, der Temperatur des siedenden Stickstoffs durchgeführt.

4.4.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse ist die Bestimmung der Kohlenstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalte durch die Verbrennung der Probe. Die Durchführung der Analyse erfolgt nach der *DIN EN ISO/IEC 17025:2005*. Die Messungen wurden mit dem CHNS Analysator *Euro EA Vector Instruments* durchgeführt.

Es wurden $0,5 - 3,0\text{ mg}$ der Probe in einen Zinntiegel eingewogen und dann bei $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Die dabei entstandenen Verbrennungsgase wurden durch eine gaschromatographische Trennsäule getrennt und ausgewertet.

4.4.3 Thermogravimetrie

Mittels der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur nach einem vorher festgelegtem Temperatur-Programm gemessen. Neben der Aufheizung sind auch Abkühlungsschritte möglich. Die Massenänderung findet aufgrund physikalischer oder chemischer Vorgänge, wie Trocknung oder Dehydration, Oberflächenreaktionen, Zersetzung und Oxidation statt, wobei die umgebende Atmosphäre berücksichtigt werden muss. Zur Durchführung der Thermogravimetrie wird der Probenhalter mit der Probe in einem Ofen nach einem vorgegebenen Programm und in einer bestimmten Atmosphäre erhitzt bzw. gekühlt.^[146]

In dieser Arbeit wurde die TGA an dem Gerät der Firma *NETZSCH STA449 F3 Jupiter* unter einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurde $15 - 30\text{ mg}$ Probe in einen Tiegel aus Aluminiumoxid eingewogen. Die Durchflussrate betrug 40 ml/min und die Aufheizrate war $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ in einem Temperaturbereich von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ohne oder nach geringerer Probenvorbereitung die Darstellung dreidimensionaler Oberflächen in der Auflösungen von etwa 10 nm möglich. Die Bildaufnahme entsteht durch rasterförmige Abtastung einer Probe mittels eines feinen Elektronenstrahls mit einem Durchmesser von maximal 10 nm . Durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls (Primärelektronen), mit den Atomen der Probenoberfläche, werden Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen und Röntgenstrahlung erzeugt. Diese Punkt für

Punkt emittierten Elektronen werden jeweils in einem speziellen Detektor aufgefangen. Die Intensität des detektierten Signals bestimmt die Helligkeit jedes Bildpunktes.^[147]

Die REM-Messungen erfolgten in dieser Arbeit mit dem Rasterelektronenmikroskop der Firma *ESEM Quanta 400 FEG Environmental Scanning Electron Microscope*. Vor Beginn der Messung wurde die Probe 30 Sekunden, bei einer Stromstärke von 15 mA mit einem *Emitech K550 Sputter Coater* (Target: Au/Pd 80/20) beschichtet, um eine ausreichende Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten.

5. Ergebnisse

5.1 Titandioxid-Nanopartikel-Dispersionen

5.1.1 Ermittlung der optimalen Dispergierbedingungen

Um die optimale Dispersionsbedingungen zu ermitteln wurden die Bestrahlungsdauer von 10 Minuten bis maximal 60 Minuten und die Bestrahlungsstärke von 20 W bis maximal 100 W variiert. Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden insgesamt zwei Partikeltypen *AEROXIDE®TiO₂ P25* (P25) und *AEROXIDE®TiO₂ P90* (P90) untersucht. Im Folgenden werden nur die Ergebnisse für die P90 Nanopartikel dargestellt, die Ergebnisse der DLS-Messung für die P25 Nanopartikel befinden sich im *Anhang* dieser Arbeit.

Als Erstes wurden die Dispersionen visuell beurteilt. Die *Abbildung 5.1* zeigt das Aussehen der TiO₂(P90)-Proben nach dem Dispergieren. Die Versuchsreihe für das jeweilige Lösungsmittel wurde an einem Arbeitstag durchgeführt und das Foto am Ende des Tages aufgenommen.

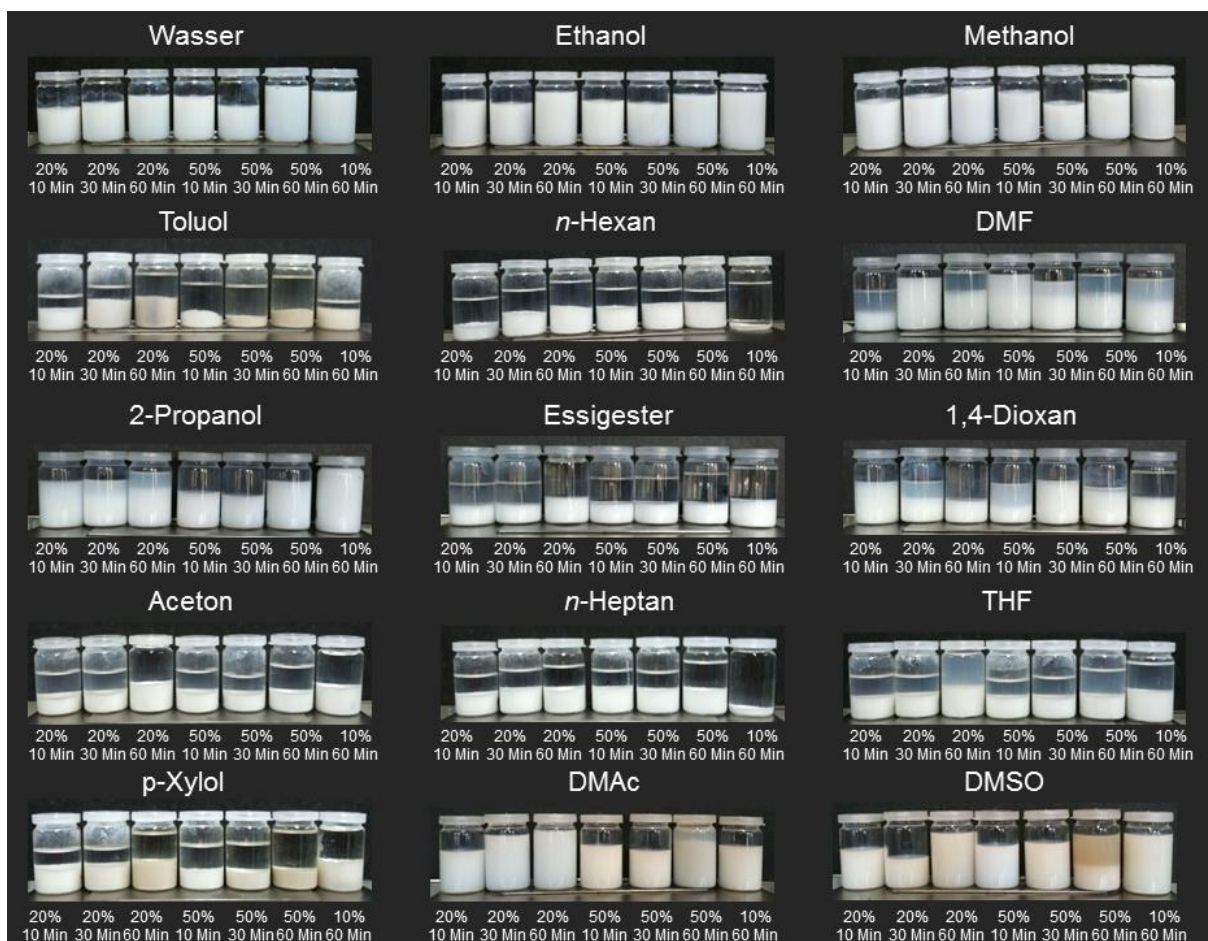


Abbildung 5.1: TiO₂(P90)-Proben nach dem Dispergieren unter variierenden Bedingungen.

Nach dem Dispergieren wurde die Partikelgrößenverteilung durch die Messung der dynamischen Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Die *Abbildung 5.2* zeigt die Ergebnisse dieser Messung für alle untersuchten Lösungsmittel.

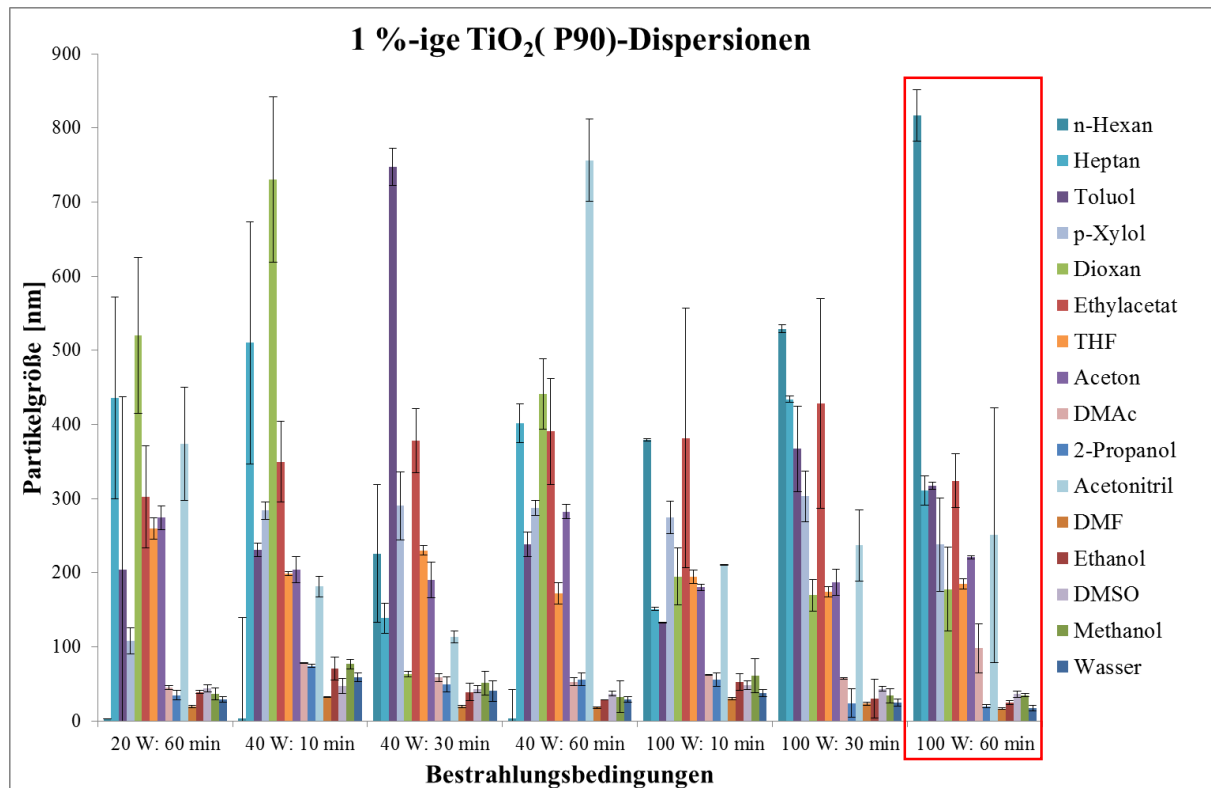


Abbildung 5.2: Ergebnisse der DLS-Messung der $\text{TiO}_2(\text{P90})$ -Proben nach dem Dispergieren unter variierenden Bedingungen.

Die Nanopartikel lassen sich in bestimmten Lösungsmittel, wie Wasser, Methanol, DMSO, Ethanol und 2-Propanol fast bis zu Primärpartikelgröße dispergieren und bleiben auch eine Woche lang stabil durch die 60-minütige Ultraschallbestrahlung mit der Bestrahlungsstärke von 100 W. Diese Dispergierbedingungen werden als optimal eingestuft und für die weiteren Versuchsreihen verwendet.

5.1.2 Erste Testreihe

Innerhalb der ersten Versuchsreihe wurden insgesamt vier unterschiedliche Titandioxid-Nanopartikeltypen *AEROXIDE®TiO₂ P25* (P25), *AEROXIDE®TiO₂ P90* (P90), *AEROXIDE®TiO₂ PF2* (PF2) und *AEROXIDE®TiO₂ T805* (T805) der Firma *Evonik* untersucht (s. Abschnitt 4.1.1). Der zu untersuchende Hansen-Raum wurde durch die Auswahl der Lösungsmittel mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften, d. h. auch unterschiedlichen Hansen-Parametern festgelegt (s. Abschnitt 3.2). Dieser ist in der *Abbildung 5.3* dargestellt.

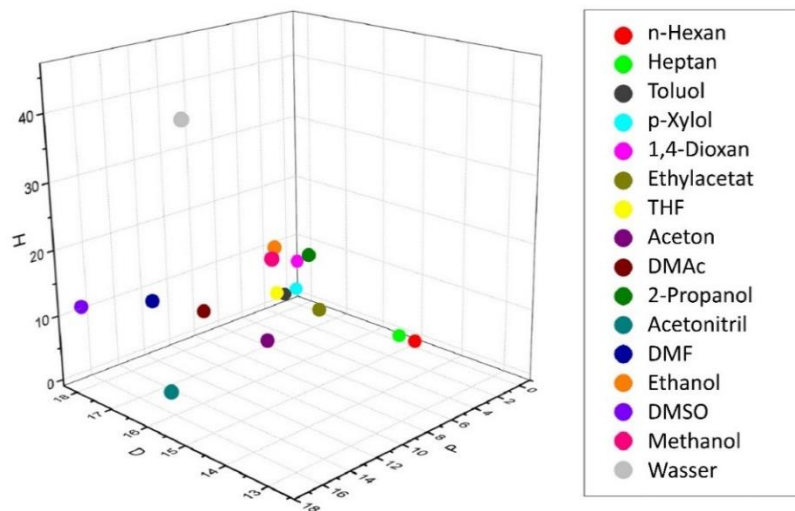


Abbildung 5.3: Die HSP-Sphäre der ersten Versuchsreihe. Das Maximum dieser Sphäre hat folgende Hansen-Parameter: $\delta D = 18,4$; $\delta P = 16,4$; $\delta H = 42,3$ und das Minimum: $\delta D = 14,7$; $\delta P = 0$; $\delta H = 0$. Der Mittelpunkt der HSP-Sphäre hat folgende Hansen-Parameter: $\delta D = 16,4 \pm 1,2$; $\delta P = 7,4 \pm 5,6$; $\delta H = 11,2 \pm 10,5$.

Die Vorhersage neuer Lösungsmittel für die Herstellung der stabilen Dispersionen für die jeweilige Nanopartikelsorte lief nach einem Dreischritt-Verfahren.

Dreischritt-Verfahren:

1. Schritt: Auswahl der Lösungsmittel, Herstellung und Charakterisierung der Dispersionen
2. Schritt: Bewertung der erhaltenen NP-Dispersionen und Analyse mit Hansen Software, somit die Ermittlung der HSP der NP
3. Schritt: Auswahl der neuen Lösungsmittel, Herstellung und Charakterisierung der Dispersionen; d.h. hier erfolgt die Validierung der Ergebnisse aus den vorherigen Schritten.

Auf Basis der im zweiten Schritt ermittelten HSP wurden die TiO₂ Nanopartikel in den ausgewählten Lösungsmitteln dispergiert. Die Ergebnisse dieses Vortestes sind in der *Abbildung 5.4* zusammengefasst. Für jeden Nanopartikeltyp wurde eine maximale Partikelgröße, als Maß für eine akzeptable Qualität der Dispersion definiert. Die maximale Partikelgröße für P25 NP lag bei 300 nm, für P90 NP bei 80 nm, für T805 NP bei 400 nm und für PF2 bei 230 nm. Als zweites Kriterium wurde das Aussehen der Dispersionen bewertet (s. Abschnitt 4.1.3.1). Die Dispersionen, die sich nach 24 Stunden nicht entmischt haben und die maximale Partikelgröße nicht überstritten haben, wurden einem Stabilitätstest unterzogen. Diese Proben wurden eine Woche lang alle 24 Stunden vermessen. Die Ergebnisse für alle getesteten Nanopartikeltypen sind in der *Abbildung 5.5* zusammengefasst.

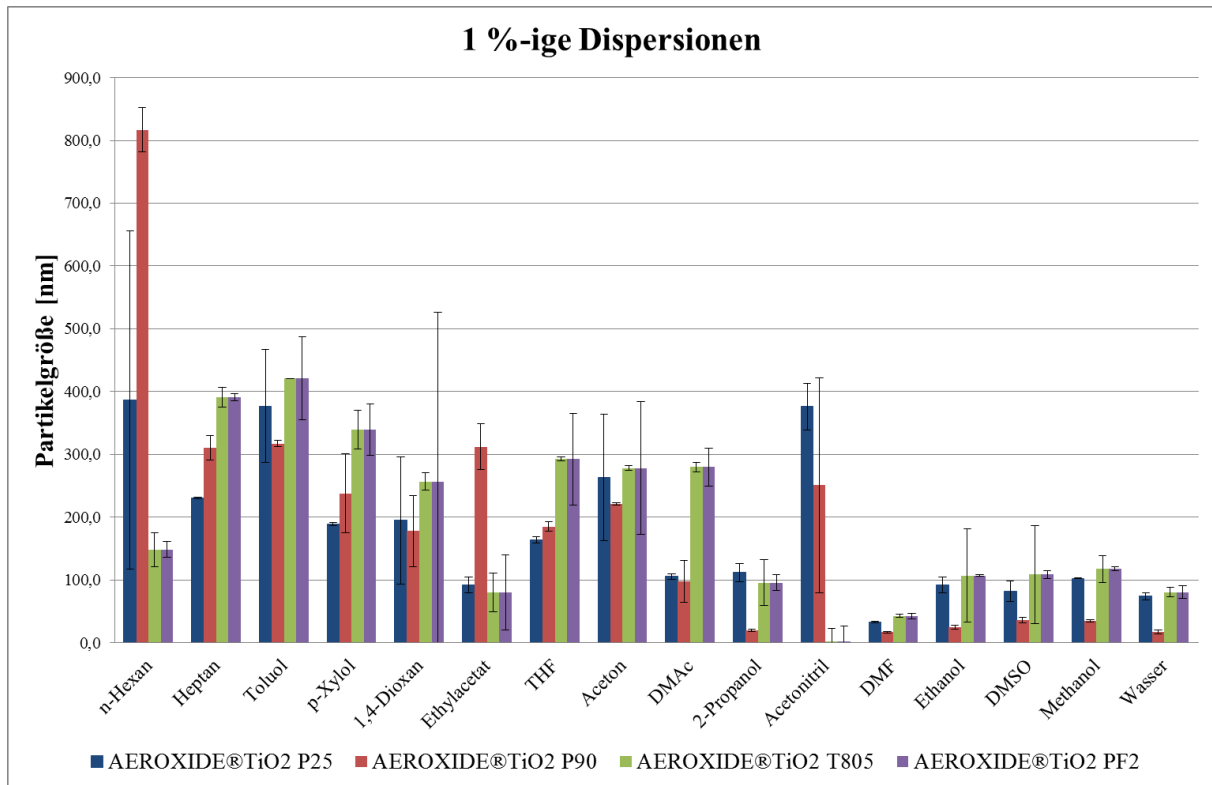


Abbildung 5.4: DLS-Ergebnisse des Vortestes der ersten Versuchsreihe.

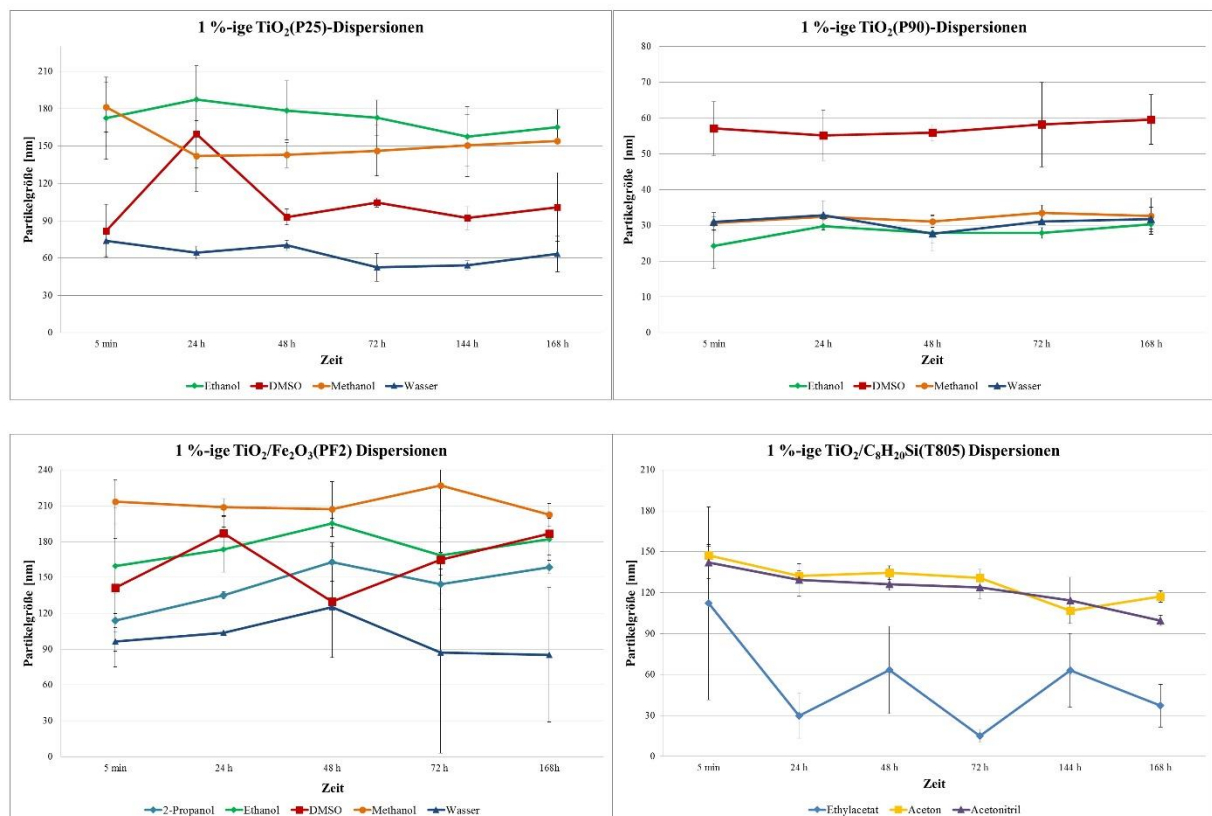


Abbildung 5.5: DLS-Ergebnisse des Stabilitätstestes der ersten Versuchsreihe.

Die P25 NP waren eine Woche lang in Wasser (63 ± 8 nm), DMSO (105 ± 25 nm), Methanol (153 ± 18 nm) und Ethanol (173 ± 23 nm) stabil. In der angegebenen Reihenfolge stieg die

mittlere Partikelgrößenverteilung an. Die P25-NP-DMSO-Dispersion zeigte nach 24 h eine Schwankung in der Partikelgröße (ca. 160 nm), im weiteren Verlauf dieser Versuchsreihe blieben die Ergebnisse der DLS-Untersuchung weitgehend gleich (*Abbildung 5.5*).

Die P90 NP waren eine Woche lang in den gleichen Lösungsmittel stabil, allerdings stieg die mittlere Partikelgröße in einer anderen Reihenfolge an. In Ethanol (28 ± 3 nm), Wasser (31 ± 2 nm) und Methanol (32 ± 2 nm) zeigten die P90 NP eine fast identische mittlere Partikelgrößenverteilung. In DMSO war dieser Wert mit 57 ± 2 nm hingegen fast doppelt so groß.

Die PF2 waren in Wasser (99 ± 30 nm), 2-Propanol (143 ± 8 nm), DMSO (162 ± 37 nm), Ethanol (176 ± 15 nm) und Methanol (212 ± 19 nm) stabil. Die mittlere Partikelgröße stieg in der angegebenen Reihenfolge an. Die größten Schwankungen innerhalb dieser Testreihe lieferten die Wasser- und DMSO-Dispersionen.

Die T805 NP waren in Ethylacetat (52 ± 32 nm), Acetonitril (121 ± 13 nm) und Aceton (128 ± 13 nm) stabil, dabei stieg die mittlere Partikelgröße an. Die T805 NP ergeben in Ethylacetat die kleinste Partikelgrößenverteilung, wobei diese Dispersion auch die größten Messschwankungen innerhalb dieses Tests aufwies.

Tabelle 5.1: Bewertung der Lösungsmittel der ersten Versuchsreihe.

Lösungsmittel	HSP-Summe [MPa ^{0,5}]	Bewertung		
		P25 / P90	T 805	PF 2
n-Hexan	14,9	6	2	6
n-Heptan	15,3	6	6	4
Toluol	21,4	6	6	4
p-Xylol	21,9	3	6	6
1,4-Dioxan	28,3	6	2	6
Ethylacetat	28,3	6	1	6
THF	30,5	6	2	3
Aceton	32,9	3	1	6
DMAc	37,7	2	6	3
2-Propanol	38,3	1	3	1
Acetonitril	39,4	6	1	6
DMF	42,4	2	2	2
Ethanol	44,0	1	6	1
DMSO	45,0	1	6	1
Methanol	49,3	1	6	1
Wasser	73,8	1	6	1

Im zweiten Schritt erfolgte die Berechnung der Hansen-Löslichkeits-Parameter (HSP) mit dem kommerziellen *HSPiP*-Programm. Dafür wurden die erhaltenen Dispersionen bewertet (s. *Tabelle 5.1*). Alle Dispersionen die eine Woche stabil waren, wurden mit einer 1, also „sehr gut“ bewertet. Eine 6, also „schlecht“, haben alle Lösungsmittel bekommen, wo das Dispergieren der Partikel zu noch größeren Agglomeraten führte (s. Abschnitt 4.1.4). Innerhalb der ersten Versuchsreihe verhielten sich die P25 und P90 NP sehr ähnlich und waren außerdem in den gleichen Lösungsmittel eine Woche lag stabil. Aus diesem Grund wurden diese gleich bewertet und somit ergeben sich für die P25 und P90 NP innerhalb der ersten Versuchsreihe die gleichen HSP-Parameter (s. *Tabelle 5.1*).

Das *HSPiP*-Programm berechnete die Hansen-Parameter für den jeweiligen Nanopartikeltyp (s. *Tabelle 5.2*) und die dazu gehörige stabile Sphäre (s. *Abbildung 5.6*). Außerdem wird der Radius R der jeweiligen HSP-Sphäre vom Programm angezeigt, mit deren Hilfe im Weiteren der RED-Wert (*relative energy distance*) berechnet werden kann (s. *Formel 2.4*).

Tabelle 5.2: Berechnete HSP für P25, P90, T805 und PF2 Nanopartikel der ersten Versuchsreihe.

Nanopartikeltyp	δD [MPa ^{0.5}]	δP [MPa ^{0.5}]	δH [MPa ^{0.5}]	R [MPa ^{0.5}]
P25 / P90	19,1	17,6	24,3	15,6
T 805	14,4	11,0	4,7	7,4
PF 2	19,0	17,9	24,6	15,9

Die *Tabelle 5.2* zeigt die berechneten HSP für NP. Lösungsmittel und die Lösungsmittelgemische, die gleiche beziehungsweise ähnliche Hansen-Parameter wie die NP haben und somit möglichst kleinen RED-Wert (< 1) besitzen, sollten eine stabile NP-Dispersion ergeben.

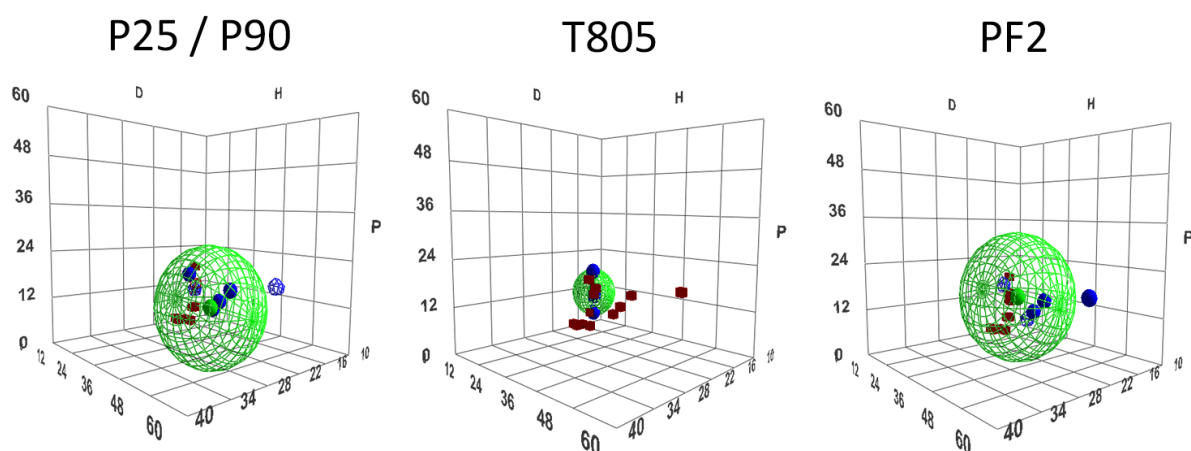


Abbildung 5.6: Die berechnete HSP-Sphäre (grün) für P25/P90, T805 und PF2 Nanopartikel der ersten Versuchsreihe. Blaue Kugeln stellen „gute“ Lösungsmittel und die rote Kugel „schlechte“ Lösungsmittel dar. Der Mittelpunkt der Sphäre sind die Hansen-Parameter für den jeweiligen Nanopartikeltyp.

Die berechneten Hansen-Parameter für den jeweiligen TiO_2 Nanopartikeltyp wurden in das *Lösungsmittel Optimizer* eingetragen und die Stoffe dann nach RED-Werten sortiert (s. Abschnitt 4.1.4). Für jeden Nanopartikeltyp wurde jeweils ein Lösungsmittel mit möglichst niedrigem RED-Wert ausgewählt. Für P25/P90 Nanopartikel wurde vom Programm eine Mischung aus 50 % DMSO und 50 % Wasser mit einem RED-Wert von 0,45 vorgeschlagen. Für PF2 NP wurde Glycerin mit einem RED-Wert von 0,49 aus der bestehenden Datenbank der Software gewählt. Für T805 NP konnte leider kein Lösungsmittel mit dem RED-wert kleiner 1 gewählt werden, das den Anforderungen entsprach (s. Abschnitt 4.1.4). Für den abschließenden Versuch dieser Testreihe wurde Acetophenon mit einem RED-Wert von 1,22 für die T805 NP verwendet. Die berechneten Lösungsmittel, sowie deren HSP und RED-Werte sind in der *Tabelle 5.3* zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Berechnete Lösungsmittel für P25, P90, T805 und PF2 Nanopartikel der ersten Versuchsreihe.

NP Typ	Lösungsmittel	$\delta D [\text{MPa}^{0.5}]$	$\delta P [\text{MPa}^{0.5}]$	$\delta H [\text{MPa}^{0.5}]$	RED
P25 / P90	50 % DMSO 50 % Wasser	16,5	17,4	29,1	0,45
T805	Acetophenon	18,8	9,0	4,0	1,22
PF2	Glycerin	17,4	11,3	27,2	0,49

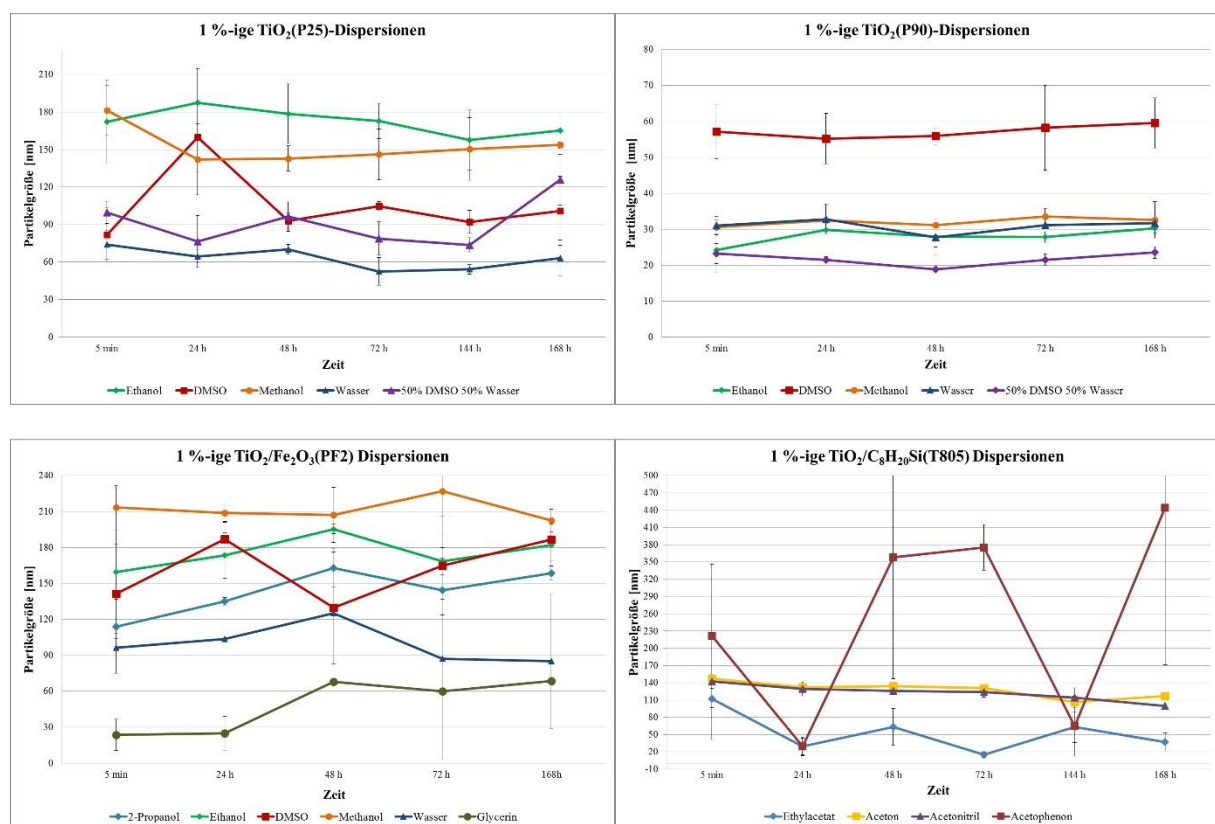


Abbildung 5.7: DLS-Ergebnisse des Stabilitätstestes in den berechneten Lösungsmitteln der ersten Versuchsreihe.

Anschließend wurden die Nanopartikel in den berechneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch (P25/P90) unter den gleichen Präparationsbedingungen dispergiert (s. Abschnitt 4.1.4). Wie die stabilen Proben davor, wurden auch diese auf die Langzeitstabilität überprüft, indem die Dispersionen eine Woche lang alle 24 Stunden mit DLS untersucht worden sind (s. Abbildung 5.7). Aus den DLS-Ergebnissen wird ersichtlich, dass alle NP (P25, P90, PF2) außer T805 in den berechneten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemisch eine Woche lang stabil blieben. Bei den P90 und PF2 konnten sogar eine viel kleinere Partikelgrößen in den berechneten Lösungsmittel erreicht werden: P90-NP-Wasser-DMSO-Gemisch mit 22 ± 2 nm und PF2-NP-Glycerin mit 51 ± 19 nm. Die P25-NP-Wasser-DMSO-Gemisch-Dispersion blieb auch eine Woche lang stabil, allerdings ist der Messwert für die mittlere Partikelgröße mit 92 ± 18 nm etwas größer als im reinen Wasser mit 63 ± 8 nm.

Auch visuell blieben diese Dispersionen stabil, die T805 jedoch nicht (s. Abbildung 5.8). Dies ist aber nicht besonders überraschend, da Acetophenon einen RED-Wert größer 1 aufweist.

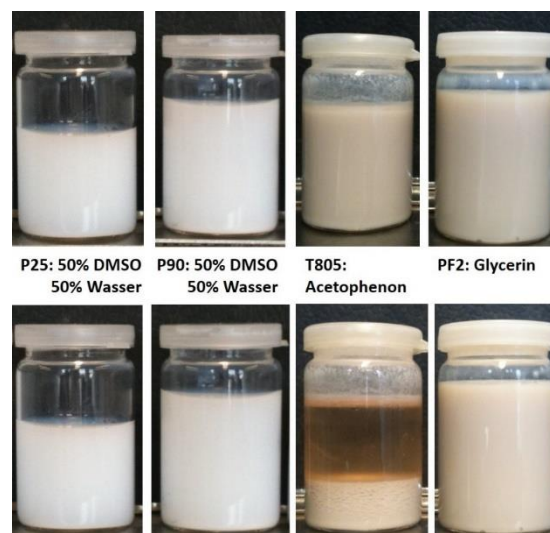


Abbildung 5.8: TiO_2 Nanopartikel Dispersionen in den berechneten Lösungsmittel : oben: direkt nach dem Dispergieren, unten: eine Woche später.

5.1.3 Zweite Testreihe

Innerhalb der zweiten Versuchsreihe wurden insgesamt drei unterschiedliche Titandioxid-Nanopartikeltypen *AEROXIDE®TiO₂ P25* (P25), *AEROXIDE®TiO₂ P90* (P90), und *AEROXIDE®TiO₂ T805* (T805) der Firma *Evonik* untersucht (s. Abschnitt 4.1.1). Die Vorgehensweise in der zweiten Versuchsreihe ist genauso wie in der ersten, allerdings mit der Ausnahme, dass zuerst die HSP-Sphäre festgelegt wurde (s. Abschnitt 3.2). Die Überlegung dabei war nicht nur eine HSP-Sphäre zu definieren, sondern auch durch die Verwendung der Lösungsmittelgemische diese gleichmäßig abzudecken. Im Idealfall sollten die Abstände zwischen den einzelnen HSP der verwendeten Lösungsmittel- bzw. Gemische gleich sein, so

dass die HSP der Nanopartikel noch präziser bestimmt werden könnten. Die ausgewählte Sphäre ist in der *Abbildung 5.9* zu sehen, diese wird aus den folgenden 9 Lösungsmitteln sowie 9 Lösungsmittelgemischen (s. *Abbildung 5.9*) gebildet.

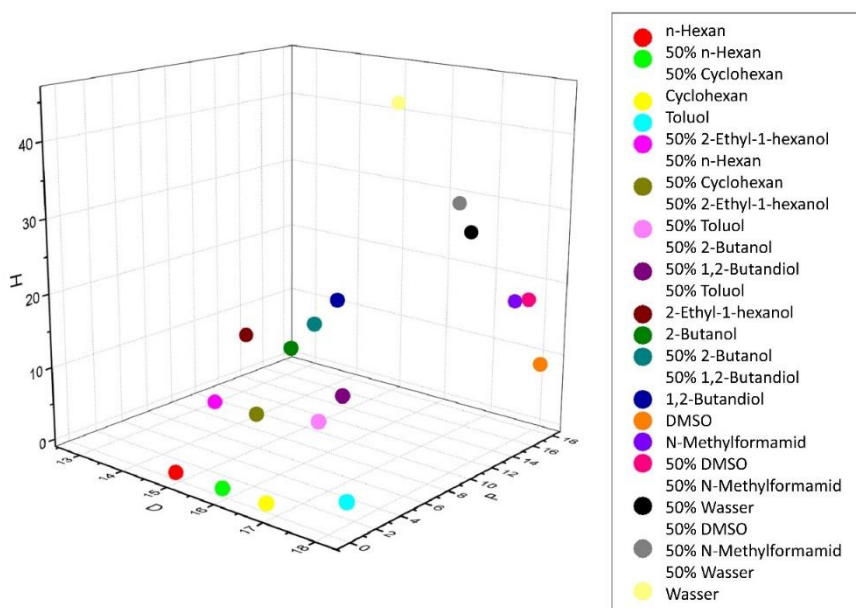


Abbildung 5.9: Die HSP-Sphäre der zweiten Versuchsreihe. Das Maximum dieser Sphäre hat folgende Hansen-Parameter: $\delta D = 18,4$; $\delta P = 18,8$; $\delta H = 42,3$ und das Minimum $\delta D = 14,4$; $\delta P = 0$; $\delta H = 0$. Der Mittelpunkt der HSP-Sphäre hat folgende Hansen-Parameter: $\delta D = 16,4 \pm 1,1$; $\delta P = 8,3 \pm 6,7$; $\delta H = 13,3 \pm 10,9$.

Zuerst wurden für die Lösungsmittelgemische und für einige Lösungsmittel mit Hilfe eines Refraktometers (s. Abschnitt 4.1.3.2) die Brechungsindices bei 25 °C und die Viskositäten bei 20 °C und 25 °C mit einem Rotationsrheometer (s. Abschnitt 4.1.3.3) bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der *Tabelle 5.4* zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Experimentell bestimmte Viskositäten und Brechungsindices.

Solvens	η [cP], $T = 20$ °C	η [cP], $T = 25$ °C	n , $T = 25$ °C
2-Ethyl-1-hexanol	8,60	6,78	1,4316
50 % N-Methylformamid / 50 % Wasser	1,92	1,66	1,3883
50 % Toluol / 50 % 2-Butanol	0,64	0,54	1,4436
50 % 1.2-Butandiol / 50 % Toluol	2,95	2,40	1,4657
50 % 2-Butanol / 50 % 1.2-Butandiol	9,00	6,90	1,4165
50 % DMSO / 50 % N-Methylformamid	1,66	1,51	1,4537
50 % -Ethyl-1-hexanol / 50 % n-Hexan	1,38	1,27	1,4054
50 % Cyclohexan	0,67	0,12	1,4265
50 % 2-Ethyl-1-hexanol			
50 % n-Hexan / 50 % Cyclohexan	0,05	0,04	1,3994

Wie auch in der ersten Versuchsreihe wurde in der zweiten Versuchsreihe das Dreischritt-Verfahren angewandt. Als erstes wurden die TiO₂ Nanopartikel in den ausgewählten Lösungsmitteln dispergiert. Die Ergebnisse dieses Vortestes sind in der *Abbildung 5.10* dargestellt. Für jeden Nanopartikeltyp wurde eine maximale Partikelgröße definiert. Durch die

gezielte Auswahl der HSP-Sphäre konnte die maximale Partikelgröße für P25 NP von 300 nm (1. Versuchsreihe) auf 100 nm und für T805 NP von 400 nm (1. Versuchsreihe) auf 120 nm verkleinert werden. Die maximale Partikelgröße für P90 NP blieb gleich und lag bei 80 nm. Als zweites Kriterium wurde das Aussehen der Dispersionen bewertet (s. Abschnitt 4.1.3.1). Die Dispersionen, die sich nach 24 Stunden nicht entmischt haben und die maximale Partikelgröße nicht überstritten haben, wurden einem Stabilitätstest unterzogen. Die Proben wurden eine Woche lang alle 24 Stunden vermessen.

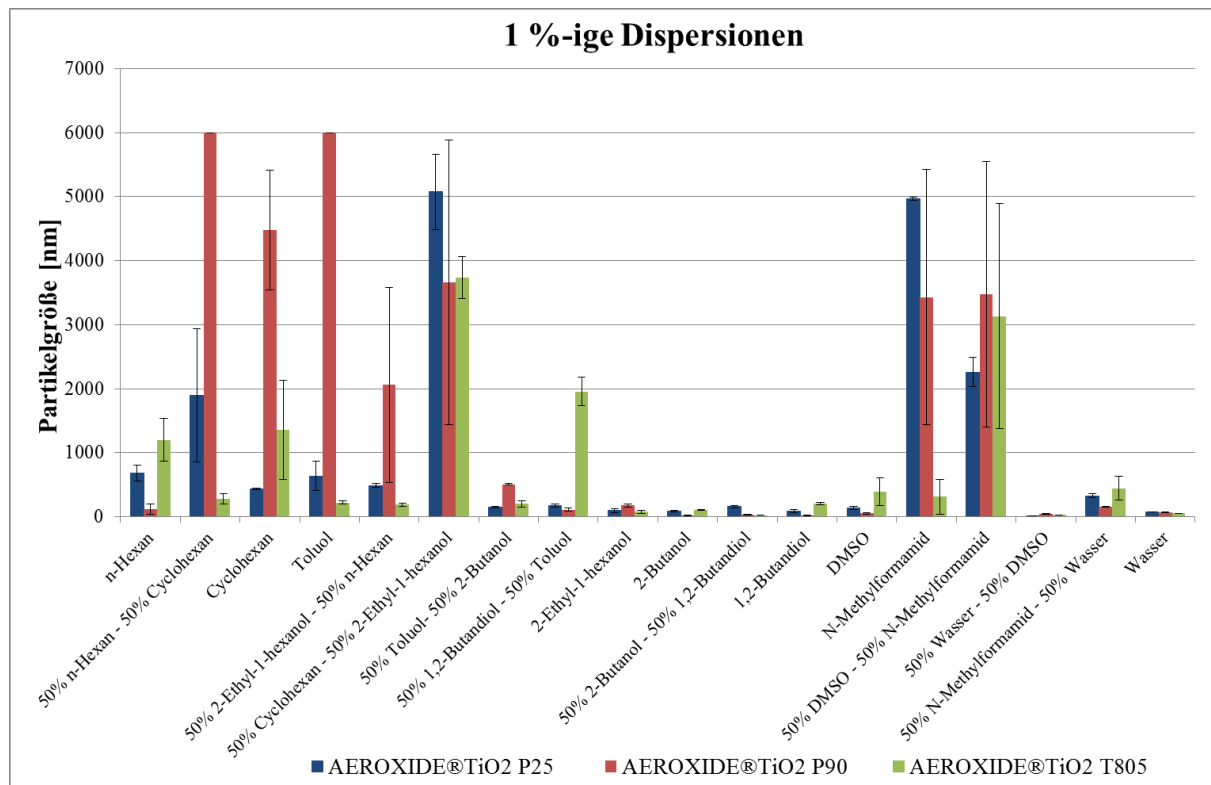


Abbildung 5.10: DLS-Ergebnisse des Vortestes der zweiten Versuchsreihe.

Die P25 NP waren eine Woche lang in 2-Butanol (84 ± 15 nm), DMSO-Wasser-Gemisch (71 ± 30 nm) und Wasser (73 ± 6 nm) stabil. Die größten Messschwankungen innerhalb dieser Testreihen wies die P25-NP-DMSO-Wasser-Gemisch-Dispersion auf, ansonsten war die mittlere Partikelgröße dieser Dispersionen sehr ähnlich. Die P90 NP waren in 2-Butanol (20 ± 2 nm), 50 % 2-Butanol 50 % 1,2-Butandiol (20 ± 3 nm), 50 % DMSO 50 % Wasser (42 ± 4 nm), 1,2-Butandiol (44 ± 6 nm), DMSO (45 ± 5 nm), und Wasser (61 ± 11 nm) innerhalb des getesteten Zeitraumes stabil. Die T805 NP waren in 2-Ethyl-hexanol (84 ± 11 nm) und 2-Butanol (90 ± 17 nm) stabil und wiesen eine ähnliche Partikelgröße auf. Die Ergebnisse für diese Nanopartikeltypen sind in der Abbildung 5.11 zusammengefasst.

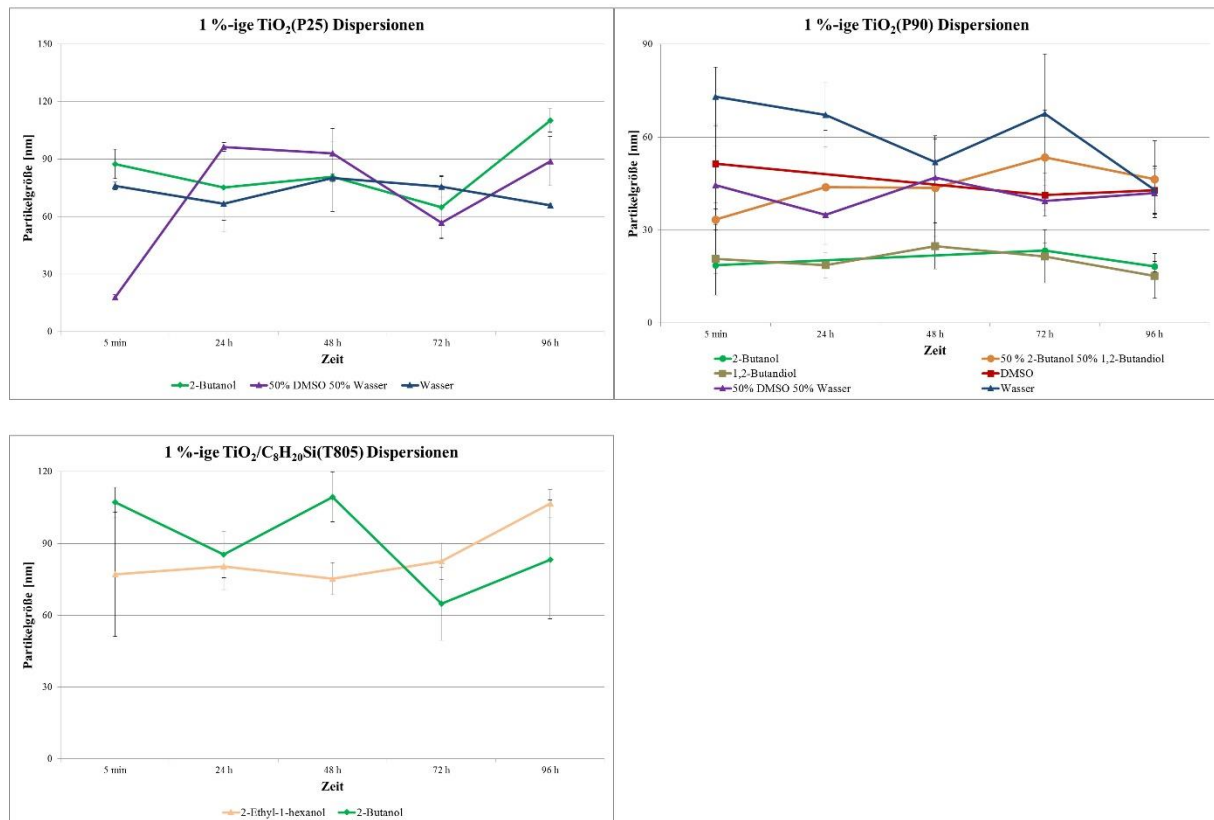


Abbildung 5.11: DLS-Ergebnisse des Stabilitätstestes der zweiten Versuchsreihe.

Tabelle 5.5: Bewertung der Lösungsmittel der zweiten Versuchsreihe.

Lösungsmittel	HSP Summe [MPa ^{0,5}]	Bewertungen		
		P25	P90	T805
<i>n</i> -Hexan	14,9	6	6	6
50 % <i>n</i> -Hexan / 50 % Cyclohexan	16,0	6	6	6
Cyclohexan	17,0	6	6	6
Toluol	21,4	6	6	6
50 % 2-Ethyl-1-hexanol / 50 % <i>n</i> -Hexan	24,9	6	6	6
50 % Cyclohexan / 50 % 2-Ethyl-1-hexanol	25,9	6	6	6
50 % Toluol / 50 % 2-Butanol	28,8	4	4	1
50 % 1,2-Butandiol / 50 % Toluol	32,9	2	2	6
2-Ethyl-1-hexanol	34,6	2	3	1
2-Butanol	36,0	1	1	1
50 % 2-Butanol / 50 % 1,2-Butandiol	40,1	2	1	6
1,2-Butandiol	44,2	3	1	6
DMSO	45,0	6	1	6
<i>N</i> -Methylformamid	52,1	6	6	6
50 % DMSO / 50 % <i>N</i> -Methylformamid	53,1	6	6	6
50 % Wasser 50 % DMSO	59,5	1	1	6
50 % <i>N</i> -Methylformamid / 50 % Wasser	63,0	6	6	6
Wasser	73,8	1	1	6

Im zweiten Schritt erfolgte die Berechnung der HSP mit dem kommerziellen *HSPiP*-Programm. Dafür wurden die erhaltenen Dispersionen bewertet (s. *Tabelle 5.5*). Alle Dispersionen die eine Woche stabil waren, wurden mit einer 1, also „sehr gut“ bewertet. Eine

6, also „schlecht“, haben alle Lösungsmittel bekommen, wo das Dispergieren der Partikel zu noch größeren Agglomeraten führte (s. Abschnitt 4.1.4). Die P25, sowie P90 NP verhielten sich innerhalb der zweiten Versuchsreihe anders. D. h. die P90 NP waren in einer größeren Anzahl der Lösungsmittel bzw. Gemischen als P25 NP eine Woche lang stabil gewesen. Aus diesem Grund wurden die P25 NP innerhalb der zweiten Versuchsreihe anders als P90 NP bewertet. Demensprechend ergeben sich für diese NP Sorten innerhalb der zweiten Versuchsreihe unterschiedliche HSP-Parameter (s. *Tabelle 5.6*).

Tabelle 5.6: Berechneten HSP für P25, P90 und T805 Nanopartikel der zweiten Versuchsreihe.

Nanopartikeltyp	δD [MPa ^{0.5}]	δP [MPa ^{0.5}]	δH [MPa ^{0.5}]	R [MPa ^{0.5}]
P25	15,7	12,5	26,2	13,4
P90	22,5	5,3	26,2	19,9
T 805	16,0	3,9	11,0	2,3

Das *HSPiP*-Programm berechnete die Hansen-Parameter, den jeweilige Nanopartikeltyp (s. *Tabelle 5.6*) und eine stabile Sphäre, sowie den dazugehörigen Radius (s. *Abbildung 5.12*).

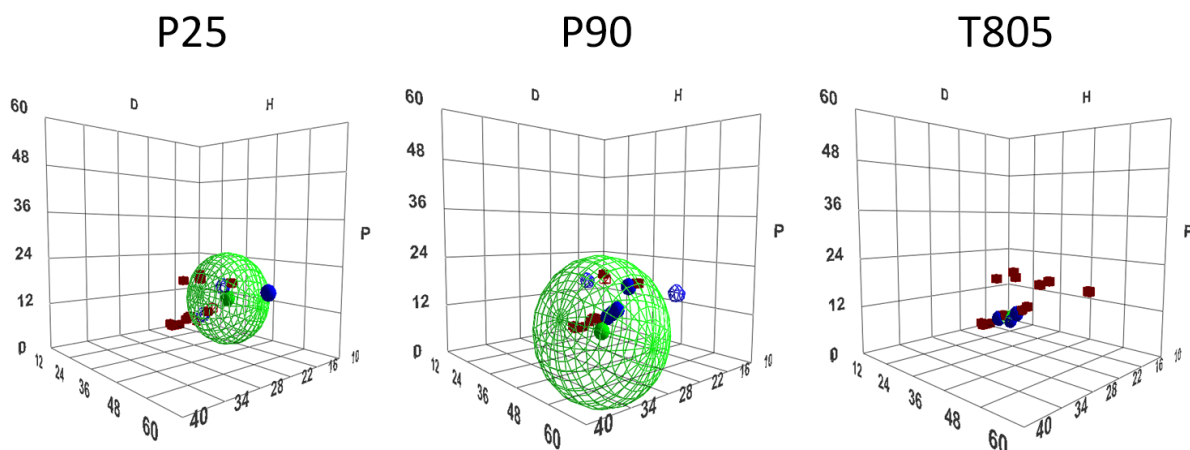


Abbildung 5.12: Die berechnete HSP-Sphäre (grün) für P25, P90 und T805 Nanopartikel der zweiten Versuchsreihe. Blaue Kugeln stellen „gute“ Lösungsmittel und die rote Kugel „schlechte“ Lösungsmittel dar. Der Mittelpunkt der Sphäre sind die Hansen-Parameter für den jeweiligen Nanopartikeltyp.

Das bedeutet, dass in allen Lösungsmittel sowie den Lösungsmittelgemischen, die gleichen beziehungsweise ähnliche Hansen-Parameter besitzen und einen RED-Wert kleiner 1 haben, sollten diese Nanopartikel eine stabile Dispersion ergeben. Die berechneten Hansen-Parameter für den jeweiligen TiO₂ Nanopartikeltyp wurden in das *Lösungsmittel Optimizer* eingetragen und nach RED-Werten sortiert (s. Abschnitt 4.1.4). Für jeden Nanopartikeltyp wurde jeweils ein Lösungsmittel mit möglichst kleinem RED-Wert ausgewählt. Für P25 NP wurde 1,5-Pentan-diol mit einem RED-Wert von 0,58 aus der Datenbank der Software gewählt. Für P90 NP wurde Triethanolamin mit einem RED-Wert von 0,60 gewählt. Für T805 NP konnte leider kein Lösungsmittel, wie auch innerhalb der ersten Versuchsreihe, mit dem RED-Wert kleiner

1, das den Anforderungen entsprach (s. Abschnitt 4.1.4) gewählt werden. Für den abschließenden Versuch dieser Testreihe wurde 2-Ethyl-1-Butanol mit einem RED-Wert von 1,11 für die T805 NP gewählt. Die HSP und die RED-Werte der ausgewählten Lösungsmittel sind in der *Tabelle 5.7* zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Berechnete Lösungsmittel für P25, P90 und T805 Nanopartikel der zweiten Versuchsreihe.

NP Typ	Lösungsmittel	δD [MPa ^{0.5}]	δP [MPa ^{0.5}]	δH [MPa ^{0.5}]	RED
P25	1,5-Pentandiol	17,0	9,0	19,8	0,58
P90	Triethanolamin	17,3	7,6	21,0	0,60
T805	2-Ethyl-1-Butanol	15,8	4,3	13,5	1,11

Für Triethanolamin und 2-Ethyl-1-Butanol wurden mit Hilfe eines Refraktometers (s. Abschnitt 4.1.3.2) die Brechungsindices bei 25 °C und die Viskositäten bei 20 °C und 25 °C mit einem Rotationsrheometer (s. Abschnitt 4.1.3.3) bestimmt, da diese in der Software-Datenbank bis dahin fehlten. Diese Parameter wurden von der *StabiSizer® PMX 200 CS* Software benötigt, um die Partikelgrößenverteilung während der DLS-Messung berechnen zu können. Die erhaltenen Messwerte sind in der *Tabelle 5.8* zusammengefasst.

Tabelle 5.8: Experimentell bestimmte Viskositäten und Brechungsindices.

Lösungsmittel	η [cP], $T = 20$ °C	η [cP], $T = 25$ °C	n , $T = 25$ °C
Triethanolamin	834,75	541,94	1,4858
2-Ethyl-1-Butanol	7,32	5,81	1,4235

Anschließend wurden die Nanopartikel in den berechneten Lösungsmittel unter den gleichen Präparationsbedingungen dispergiert (s. Abschnitt 4.1.2). Wie die stabilen Proben davor, wurden auch diese auf die Langzeitstabilität überprüft, indem die Dispersionen eine Woche lang alle 24 Stunden mit DLS untersucht worden sind (s. *Abbildung 5.13*). Aus den DLS-Ergebnissen wird ersichtlich, dass alle NP (P25, P90, T805)-Dispersionen in den berechneten Lösungsmittel und dem Lösungsmittelgemisch eine Woche lang stabil waren. Bei allen getesteten Nanopartikeltypen konnte sogar eine viel kleinere Partikelgröße erreicht werden: P25-NP-1,5-Pentandiol mit 44 ± 15 nm, P90-NP-Triethylamin mit 14 ± 1 nm und T805-NP-2-Ethyl-1-butanol mit 52 ± 27 nm. Zwar veränderte sich die Partikelgröße der T805 NP innerhalb des getesteten Zeitraumes von ca. 80 nm auf ca. 25 nm, aber visuell blieb auch diese Dispersion, wie die anderen stabil. (s. *Abbildung 5.14*).

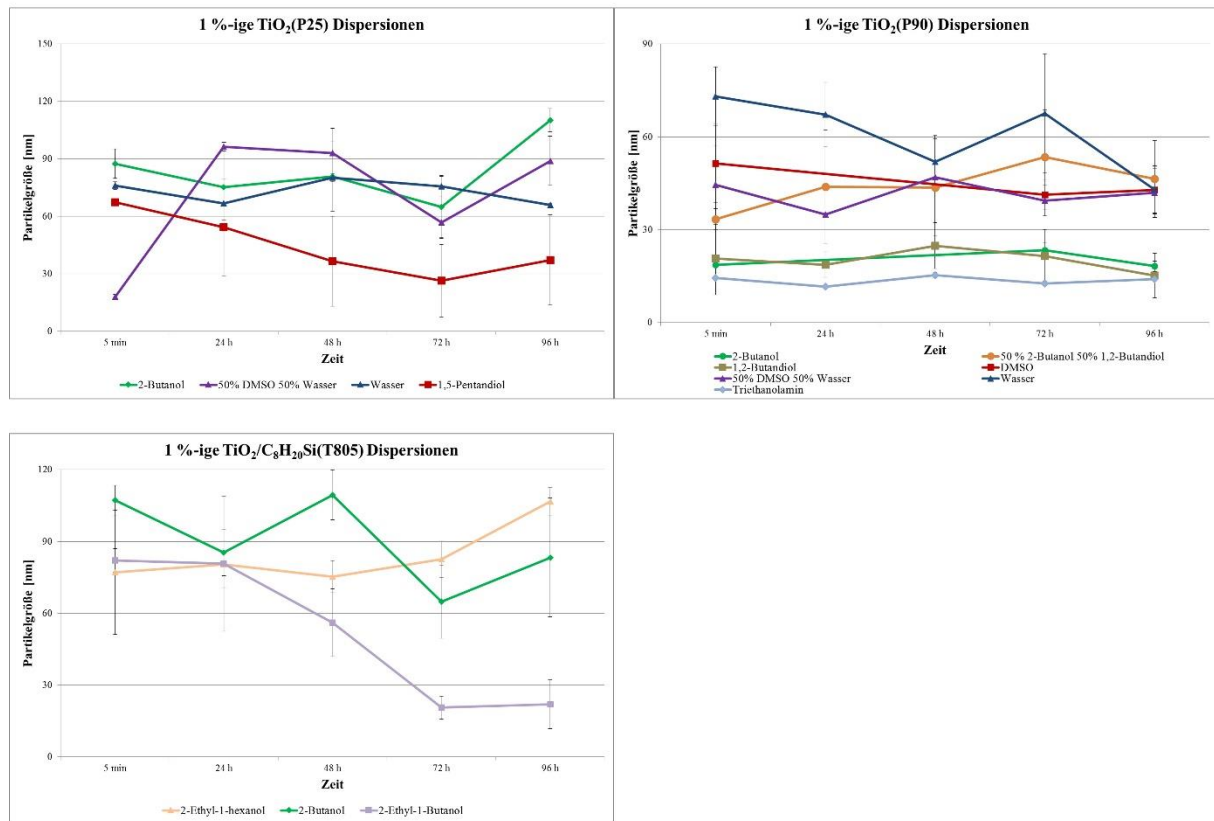


Abbildung 5.13: DLS-Ergebnisse des Stabilitätstestes in den berechneten Lösungsmitteln der zweiten Versuchsreihe.

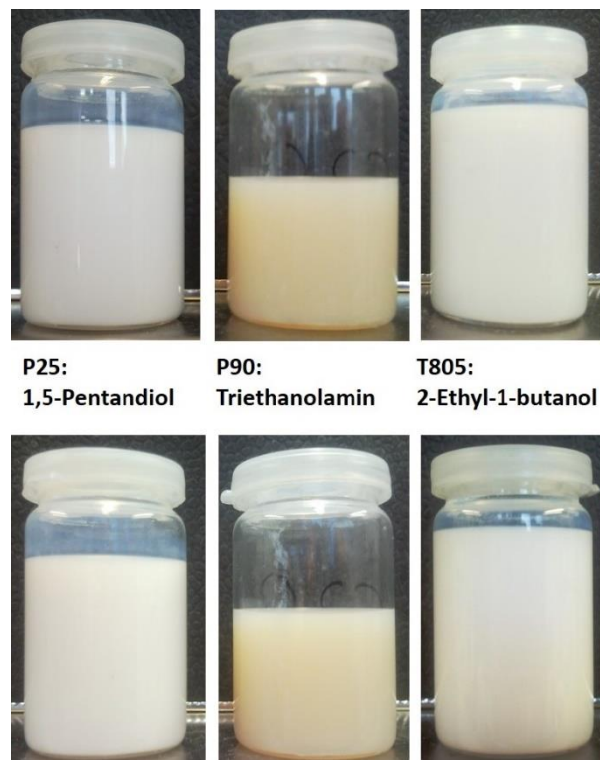


Abbildung 5.14: TiO_2 Nanopartikel Dispersionen in den berechneten Lösungsmitteln: oben: direkt nach dem Dispergieren, unten: eine Woche später.

5.2 Ergebnisse der Imprägnierung der porösen Polymere

5.2.1 Goodwin Emulsionspolymerisation

Im ersten Schritt wurde nach der *Goodwin* Methode ein Polystyrol-Latex hergestellt (s. Kapitel 4.2.1.1). Der Polymergehalt der homogenen Latex-Suspension lag bei 8 % (Gew.-%). Die REM-Aufnahmen (s. Abbildung 5.15) zeigen, dass ein monodisperser Polystyrol-Latex entstanden ist. Der Durchmesser der einzelnen Polymerkügelchen ist ca. 1 μm .

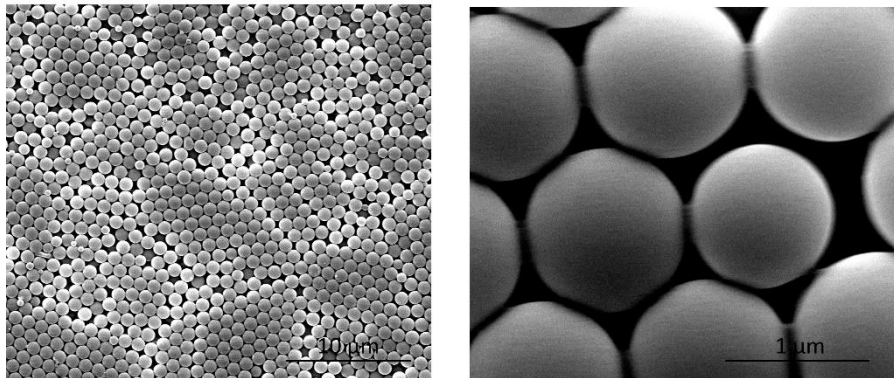


Abbildung 5.15: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Latizes.

5.2.2 Ugelstad Synthese

Das Polystyrol-Latex, das nach der *Goodwin* Methode hergestellt wurde, diente als Ausgangssubstanz zur Darstellung poröser vernetzter Polymerkörper. Mit dem *Ugelstad*-Verfahren wurde die Quellfähigkeit dieser Latexpartikel erhöht (s. Kapitel 4.2.1.2). Dabei wurde der Teilchendurchmesser durch Zufuhr der Vorquellemulsion (aus Kaliumperoxodisulfat = Katalysator, für darauf folgende Polymerisation und Natriumdodecylsulfat = Tensid) und der organischen Phase (aus DVB und Toluol) einheitlich vergrößert und mit ausreichend Quervernetzeranteil (DVB) stabilisiert. Das Hinzufügen dieser Komponenten muss in der Regel, aufgrund der beschränkten Quellfähigkeit der Latexpartikel, als Abfolge mehrerer Einzelprozeduren erfolgen. Die Synthese wurde ohne Zwischenaufreinigungsschritte und mit nur einer Polymerisationsphase durchgeführt. Das synthetisierte Polymer wurde mit REM und BET-Messung untersucht. Die *Abbildung 5.16* zeigt die REM-Aufnahmen dieses Polymers (*UG 10*). Durch das Quellen des Polystyrol-Latexes sind kleinere sphärische Polystyrolpartikel in der Größenordnung von 200-500 nm entstanden. Dabei ist die monodisperse Struktur der einzelnen Polystyrolkugeln komplett verschwunden und es ist ein poröses Bulkmaterial entstanden.

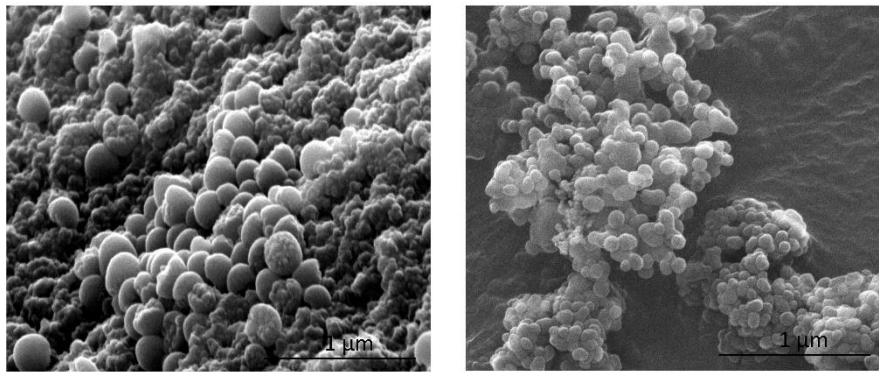


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen des porösen Polymers UG 10.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie Porengrößenverteilung und Porenvolumen des hergestellten Polymers, wurde über die Messung der BET-Isotherme (s. Kapitel 4.4.1) bestimmt. Die *Tabelle 5.9* zeigt die Porengrößenverteilung im Bereich von 0-80 nm. Die BET-Oberfläche des entstandenen Materials lag bei $139 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm bei $0,24 \text{ ml/g}$. Hauptsächlich sind Meso- und Makroporen im Analysenbereich von 87 % entstanden.

Tabelle 5.9: Ergebnisse der BET-Messung des porösen Polymers UG 10.

BET-Oberfläche [m^2/g]	139	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,24	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,03	13
6-12	0,04	15
12-20	0,03	13
20-80	0,14	59

5.2.3 Imprägnierung mit Titandioxid-Nanopartikel

Als Nächstes sollte das poröse Polymer mit einer Titandioxid-Ethanol-Dispersion imprägniert werden. Es wurden insgesamt drei TiO_2 -NP-Ethanol-Dispersionen mit einem unterschiedlichen Nanopartikelgehalt unter den gleichen Bedingungen hergestellt (s. Kapitel 4.1.2). Die ersten beiden Dispersionen enthielten 1 % Titandioxid und die dritte 4 % Titandioxid-Nanopartikel. Die Ergebnisse der jeweiligen DLS-Messung sind in der *Abbildung 5.17* zusammengefasst.

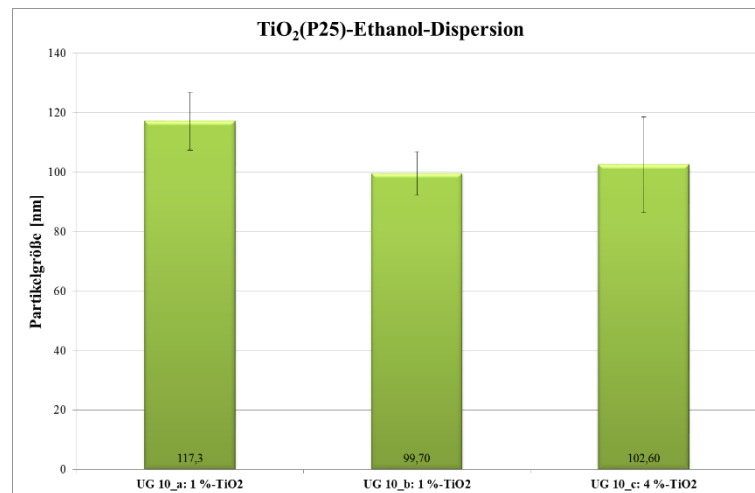


Abbildung 5.17: DLS-Ergebnisse der TiO₂-Ethanol-Dispersionen.

Aus dem Diagramm (s. *Abbildung 5.17*) wird ersichtlich, dass alle drei Dispersionen eine ähnliche mittlere Partikelgröße im Bereich von 100 nm aufweisen. Obwohl das Dispergieren der P25-Nanopartikel in Ethanol unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, ist die mittlere Partikelgröße um ca. 50 nm kleiner als während der ersten Versuchsreihe (s. Kapitel 5.1.1). Der einzige Unterschied lag daran, dass für die Synthese das Volumen der hergestellten Dispersion fünfmal so groß war.

Es wurden insgesamt drei TiO₂-Polystrol-Komposite synthetisiert. Dazu wurde reines Polymer *UG 10* mit den drei unterschiedlichen NP-Dispersionen imprägniert. Bei den ersten beiden Proben wurden 1 %-ige TiO₂-Ethanol-Dispersionen verwendet und dabei das Verhältnis vom Polymer zu Dispersion 1:12 und 1:4 variiert. Das bedeutet, dass die theoretische Beladung (wenn alle NP, die sich in der Dispersion befinden auch in das Polymer eingebaut werden) der TiO₂-Polystrol-Komposite mit den Nanopartikel, bei 12 % und 4 % liegen soll. Bei der letzten Probe wurde eine 4 %-ige TiO₂-Ethanol-Dispersionen in einem Verhältnis 3,3:1 eingesetzt, so dass die theoretische Beladung des Polymers mit dem Nanopartikelgehalt bei ca. 13 % liegen soll. Dabei sollte untersucht werden welche der beiden Methoden besser geeignet ist, um ein Nanokomposit mit einem NP-Anteil größer 10 % zu erhalten. Beim ersten Experiment wurde wenig konzentrierte NP-Dispersion (1 %) in relativ großem Verhältnis (12:1) eingesetzt. Beim zweiten Versuch wurde eine höher konzentrierte NP-Dispersion mit 4 % in vergleichsweise kleinerem Verhältnis (3,3:1) eingesetzt. Die dritte Probe mit einer 1 %-igen NP-Dispersion im Verhältnis 4:1 wurde als Vergleich synthetisiert.

Die synthetisierten TiO₂-Polystrol-Komposite wurden mit REM, BET und TGA charakterisiert. In der *Tabelle 5.10* sind die Ergebnisse der TG- und BET-Untersuchungen zusammengefasst. Die BET-Oberfläche des ersten Nanokomposits lag bei 173 m²/g, dies entspricht einer Vergrößerung der gesamten BET-Oberfläche um 31 %, im Vergleich zum reinen

Polymer ($139 \text{ m}^2/\text{g}$). Das zweite und das dritte Nanokomposit hatten eine ähnliche BET-Oberfläche mit ca. $110 \text{ m}^2/\text{g}$, dies entspricht einer Verkleinerung der gesamten BET-Oberfläche um 21 %, im Vergleich zum reinen Polymer ($139 \text{ m}^2/\text{g}$). Das Porenvolumen im Messbereich von 1-140 nm war bei allen drei Proben ähnlich und lag im Durchschnitt bei $0,36 \text{ ml/g}$. Der Gesamtanteil der Meso- und Makroporen hat sich geringfügig von 87 % auf 90 % erhöht.

Tabelle 5.10: Ergebnisse der TG- und BET-Messung der TiO_2 -Polystrol-Komposite.

Methode	UG 10 TiO ₂ _a		UG 10 TiO ₂ _b		UG 10 TiO ₂ _c	
Theor. TiO ₂ -Anteil [%]	12		4		13	
TGA (TiO ₂) [%]	11		12		18	
BET [m ² /g]	173		114		108	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,36		0,38		0,33	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,04	11	0,02	10	0,02	10
6-12	0,05	13	0,03	13	0,03	13
12-20	0,05	13	0,03	13	0,03	13
20-80	0,22	63	0,16	64	0,16	64

Die *Abbildung 5.18* zeigt die REM-Aufnahmen. Dabei sehen die drei Nanokomposite gleich aus. Die TiO_2 NP sind auf den REM-Aufnahmen leider nicht zu sehen, diese können aber durch die TG-Untersuchung im Polymer indirekt nachgewiesen werden, wobei die experimentell bestimmte NP-Beladung nur für das erste Nanokomposit übereinstimmt. Bei den beiden anderen Proben ist der experimentell bestimmte NP-Anteil deutlich größer als die theoretische.

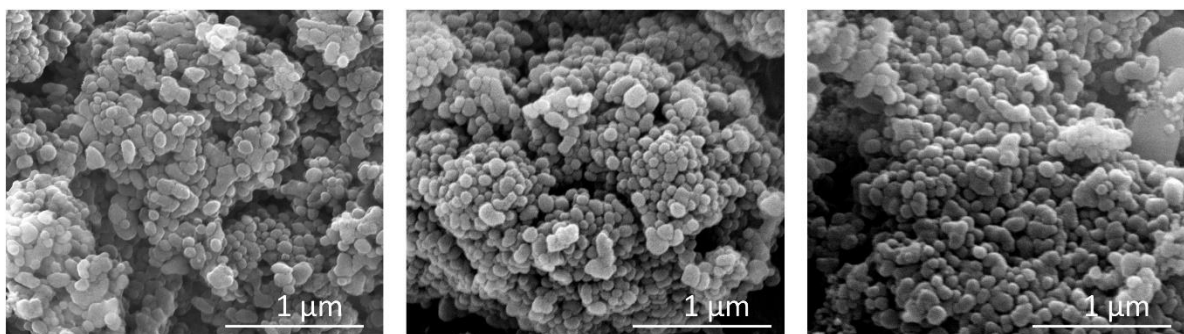


Abbildung 5.18: REM-Aufnahmen der TiO_2 -Polystrol-Komposite: rechts: UG 10 TiO_2 _a, mitte: UG 10 TiO_2 _b und links: UG 10 TiO_2 _c.

5.3 Pickering Emulsionspolymerisation

5.3.1 Vergleich der unterschiedlichen P90 und P25 TiO₂-Nanopartikel-Konzentration während der Synthese

Es sollten die optimalen Bedingungen bezüglich der Beladung sowie Verteilung der Nanopartikel und der Ausbeute im Nanokomposit ermittelt werden. Dazu wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt und dabei zwei unterschiedliche TiO₂ Nanopartikeltypen AEROXIDE®TiO₂ P25 und AEROXIDE®TiO₂ P90 sowie Styrol als Monomer verwendet. Während der Versuchsreihe wurde der theoretische Anteil an TiO₂ Nanopartikel im Polymer (unter der Annahme, dass alle NP aus der wässrigen Phase ins Polymer eingebaut werden) von 7 % auf 17 % und dann auf 29 % erhöht. Alle diese Synthesen wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt (s. Kapitel 4.2.2).

5.3.1.1 Charakterisierung der TiO₂(P90)-Polystyrol-Komposite

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden TiO₂ P90 Nanopartikel und Styrol verwendet. Es wurden insgesamt drei P90-Wasser-Dispersionen mit einem unterschiedlichen Anteil an Nanopartikel vorbereitet. Für PE 008 wurde eine 0,4 %-ige, für PE 006 eine 1 %-ige und für PE 007 eine 2 %-ige NP-Dispersion eingesetzt.

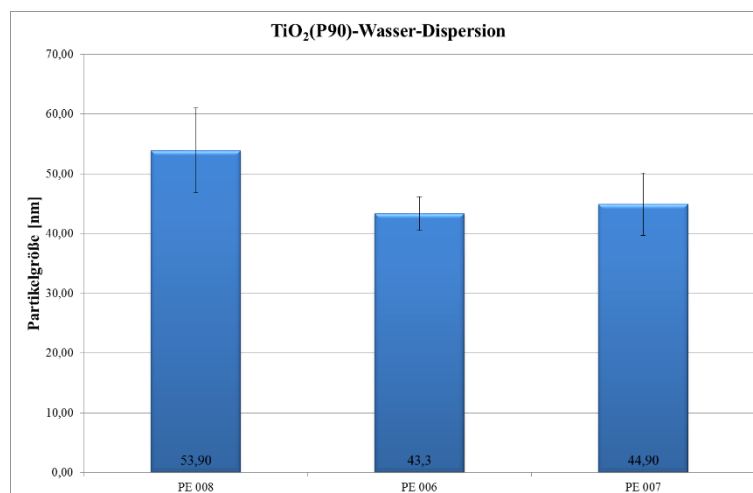


Abbildung 5.19: DLS-Ergebnisse der TiO₂(P90)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 008 (links), PE 006 (Mitte) und PE 007 (rechts).

Zu Beginn der jeweiligen Synthese wurde die DLS von TiO₂-Nanopartikel-Wasser-Dispersionen gemessen. Die *Abbildung 5.19* zeigt die Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse. Die mittlere Partikelgröße bei den drei Dispersionen war in etwa gleich und lag im Durchschnitt bei 47 nm.

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, EA, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Diese Ergebnisse (außer den REM-Aufnahmen) sowie die erhaltene Ausbeute sind in der *Tabelle 5.11* zusammengefasst.

Tabelle 5.11: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 008, PE 006 und PE 007.

Methode	PE 008		PE 006		PE 007	
Ausbeute [%]	79		77		80	
Theor. TiO ₂ -Anteil [%]	7		17		29	
EA (TiO ₂) [%]	12 ± 2		23 ± 3		0	
TGA (TiO ₂) [%]	18		19		6	
BET [m ² /g]	28		39		34	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,094		0,19		0,14	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
< 6	0,01	5	0,01	3	0,01	5
6-12	0,01	5	0,01	5	0,01	6
12-20	0,01	8	0,02	10	0,01	8
20-80	0,08	82	0,16	82	0,11	80

Alle Nanokomposite liefern ähnliche Messergebnisse bezüglich der Ausbeute, der spezifischen BET-Oberfläche, des Porenvolumens, sowie der Porenverteilung. Die Ausbeute lag bei 77-80 %, die BET-Oberfläche bei 28-39 m²/g und das Porenvolumen bei 0,1-0,2 ml/g. Es entstanden im Analysenbereich hauptsächlich Meso- und Makroporen zwischen 95 % und 97 %. Der einzige Unterschied ergibt sich zwischen der theoretischen und mittels EA und TGA bestimmten NP-Beladung der Polymere. PE 006 ist das einzige Nanokomposit bei dem der theoretische NP-Anteil mit der experimentell bestimmten übereinstimmt. Bei PE 008, mit der theoretischen NP-Beladung von 7 %, ist die experimentell bestimmte deutlich größer und liegt zwischen 12 % und 18 %. Bei PE 007 mit der theoretischen NP-Beladung von 29 % ist es umgekehrt, die experimentell bestimmte ist deutlich kleiner und liegt zwischen 0 % und 6 %.

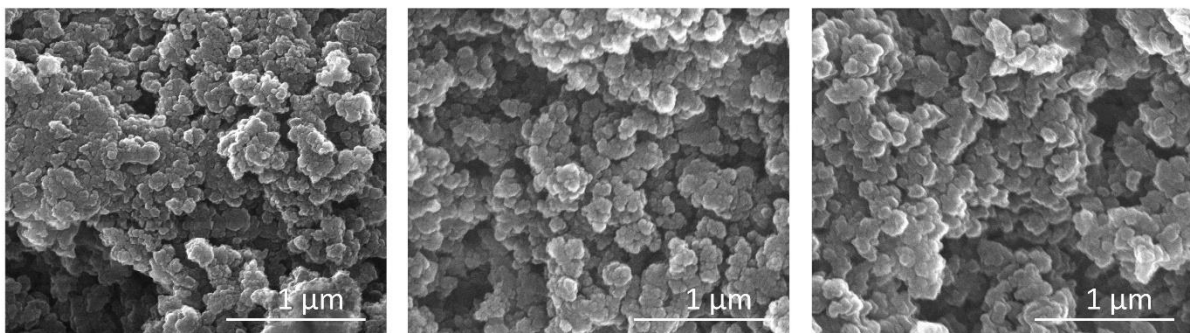


Abbildung 5.20: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 008 (links), PE 006 (Mitte) und PE 007 (rechts).

In der *Abbildung 5.20* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokompositen zusammengefasst. Aus diesen Aufnahmen wird ersichtlich, dass keine sphärischen

Polystyrolpartikel mit TiO₂ NP-Schicht an der äußeren Oberfläche, wie nach Fixierung einer Pickering-Emulsion zu erwarten, entstanden sind. Die drei Proben sehen gleichermaßen aus: es ist ein relativ poröses Polymer entstanden, das sich aus kleinen Polystyrolpartikeln zusammensetzt; die NP sind auf diesen Aufnahmen nicht zu erkennen.

5.3.1.2 Charakterisierung der TiO₂(P25)-Polystyrol-Komposite

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden TiO₂ P25 Nanopartikel und Styrol verwendet. Es wurden insgesamt drei P25-Wasser-Dispersionen mit einem unterschiedlichen Anteil an Nanopartikel vorbereitet. Für PE 011 wurde eine 0,4 %-ige, für PE 009 eine 1 %-ige und für PE 010 eine 2 %-ige NP-Dispersion eingesetzt. Zu Beginn der jeweiligen Synthese wurde die DLS von TiO₂-Nanopartikel-Wasser-Dispersionen gemessen. Die *Abbildung 5.21* zeigt die Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse. Die mittlere Partikelgröße bei PE 009- und PE 010-Dispersionen war in etwa gleich und lag im Durchschnitt bei 96 nm. Bei PE 011 war die mittlere Partikelgröße um rund 20 nm größer und lag bei 116 nm.

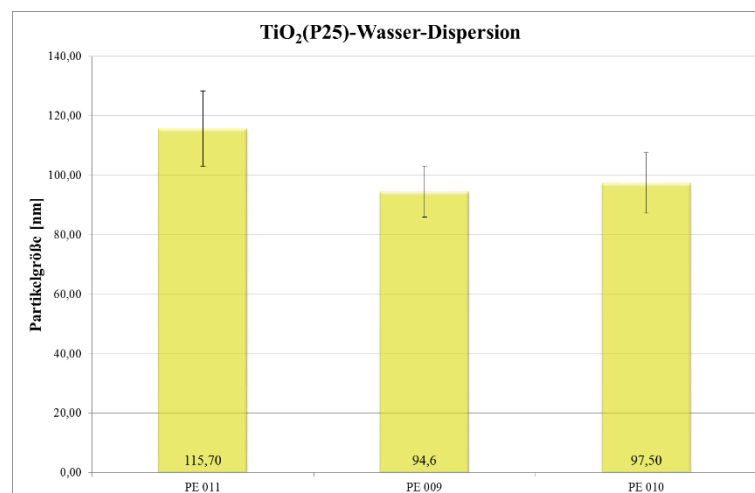


Abbildung 5.21: DLS-Ergebnisse der TiO₂(P25)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 011 (links), PE 009 (Mitte) und PE 010 (rechts).

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, EA, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Die Ausbeute sowie die Ergebnisse für EA, TGA und der BET-Untersuchung, sind in der *Tabelle 5.12* zusammengefasst. Die Proben PE 009 und PE 010 liefern ähnliche Messergebnisse bezüglich Ausbeute, Porenvolumens und der Porenverteilung. Die Ausbeute lag bei 84-88 %, und das Porenvolumen bei 0,1-0,2 ml/g. Es entstanden im Analysenbereich hauptsächlich Meso- und Makroporen zwischen 94 % und 96 %. Der einzige Unterschied zwischen diesen Proben ergibt sich zwischen der theoretischen und mittels EA und TGA bestimmten NP-Beladung der Polymere. Bei PE 009 mit der theoretischen NP-Beladung von 17 % ist die experimentell bestimmte NP-Beladung größer und liegt zwischen 25 % und 29 %.

Bei PE 010 mit der theoretischen NP-Beladung von 29 % ist es umgekehrt, die experimentell bestimmte ist deutlich kleiner, als erwartet und liegt zwischen 5 % und 7 %.

Tabelle 5.12: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 011, PE 009 und PE 010.

Methode	PE 011		PE 009		PE 010	
Ausbeute [%]	44		88		84	
Theor. TiO ₂ -Anteil [%]	7		17		29	
EA (TiO ₂) [%]	13 ± 4		29 ± 2		5 ± 1	
TGA (TiO ₂) [%]	37		25		7	
BET [m ² /g]	35		33		35	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,008		0,155		0,114	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
< 6	0,002	25	0,01	4	0,01	6
6-12	0,002	25	0,01	5	0,01	7
12-20	0,001	13	0,01	7	0,01	9
20-80	0,003	37	0,13	84	0,09	78

Die erste Probe (PE 011) mit dem theoretischen NP-Anteil von 7 % hat mit 44 % die geringste Ausbeute. Dafür ist die mittels TGA bestimmte NP-Beladung mit 37 % deutlich höher als erwartet. Mittels EA ergab sich eine deutlich kleinere NP-Beladung mit nur 12 %. Anders als bei PE 009 und PE 010 entstanden bei PE 011 mit 25 % fast fünfmal so viele Mikroporen. Somit ist auch das mit N₂-Adsorption erfasste Porenvolumen deutlich kleiner und liegt bei 0,01 ml/g. Der einzige Messwert, der bei allen Nanokompositen übereinstimmt, ist die spezifische BET-Oberfläche, die bei 33-35 m²/g liegt.

In der *Abbildung 5.22* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokompositen zusammengefasst.

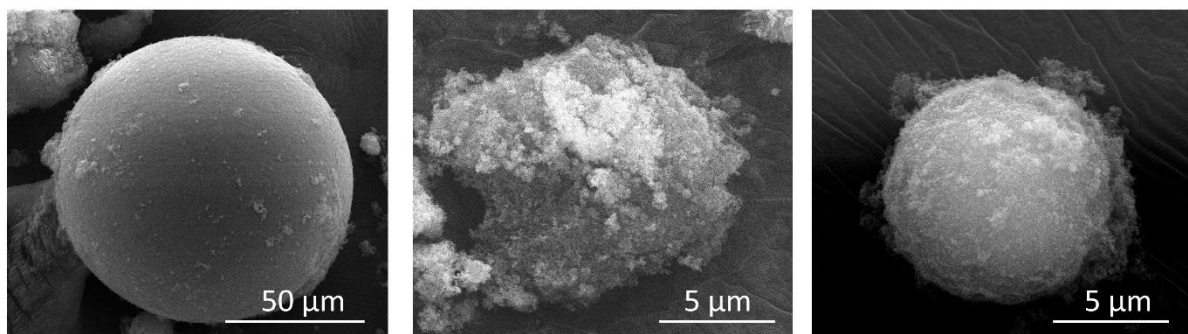


Abbildung 5.22: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 011 (links), PE 009 (Mitte) und PE 010 (rechts).

Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass alle drei Nanokomposite eine unterschiedliche Morphologie aufweisen. PE 011 liefert größere ca. 100 µm große Polystyrolpartikel, die mit wenigen NP dekoriert sind. Bei PE 009 lässt sich der sphärische Charakter eher erahnen, als erkennen. Es sind ca. 10 µm große Strukturen entstanden, die mit NP vollständig bedeckt sind.

Das letzte Nanokomposit (PE 010) dieser Testreihe besteht aus kleinen Polystyrolkugeln (ca. 10 μm), die mit einzelnen NP-Clustern bedeckt sind.

5.3.2 Vergleich der unterschiedlichen P90 und P25 TiO_2 -Nanopartikel-Konzentration während der Styrol-VPS-Copolymer-Synthese

Innerhalb der zweiten Vergleichsreihe sollte eine Mischung aus 50 % Styrol und 50 % Vinylphosphonsäure (VPS), als Monomer verwendet werden. Die polaren Säuregruppen der Vinylphosphonsäure sollen die Beladung an Nanopartikel im Nanokomposit erhöhen. Außerdem wurden erneut zwei unterschiedliche TiO_2 Nanopartikeltypen AEROXIDE® TiO_2 P25 und AEROXIDE® TiO_2 P90 verwendet. Während der jeweiligen Versuchsreihe (P90 und P25 NP) wurde der theoretische Anteil an TiO_2 Nanopartikel im Polymer von 7 % auf 17 % und dann auf 29 % erhöht. Alle Synthesen wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt (s. Kapitel 4.2.2).

5.3.2.1 Charakterisierung der TiO_2 (P90)-P(S-co-VPS)-Komposite

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden TiO_2 P90 Nanopartikel und eine Mischung aus 50 % Styrol und 50 % Vinylphosphonsäure (VPS), als Monomer verwendet.

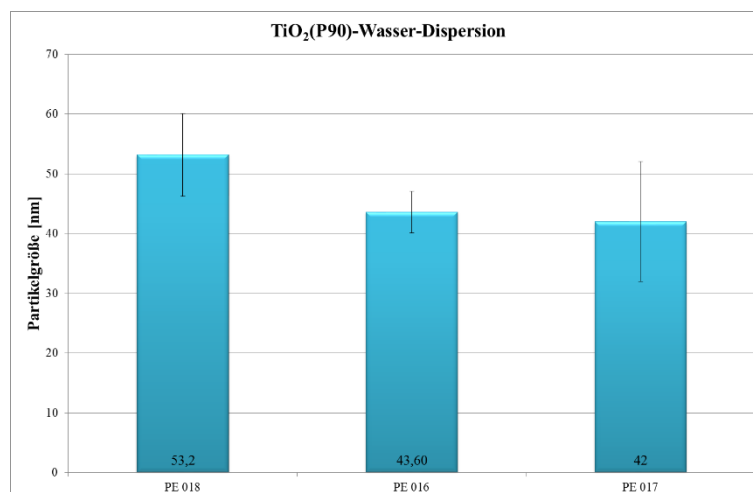





Abbildung 5.23: DLS-Ergebnisse der TiO_2 (P90)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 018 (links), PE 016 (Mitte) und PE 017 (rechts).

Es wurden insgesamt drei P90-Wasser-Dispersionen mit einem unterschiedlichen Anteil an Nanopartikel vorbereitet. Für PE 018 wurde eine 0,4 %-ige, für PE 016 eine 1 %-ige und für PE 017 eine 2 %-ige NP-Dispersion eingesetzt. Zu Beginn der jeweiligen Synthese wurde die DLS von TiO_2 -Nanopartikel-Wasser-Dispersionen gemessen. Die *Abbildung 5.23* zeigt die Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse. Die mittlere Partikelgröße war bei drei Dispersionen in etwa gleich und lag im Durchschnitt bei 46 nm.

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, EA, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Die Proben PE 018, PE 016, PE 017 zeigten unterschiedliche Messergebnisse bezüglich Ausbeute, TGA und der spezifischen BET-Oberfläche. Bei PE 018 wurde mit 45 % die geringste Ausbeute und bei PE 016 mit 92 % die höchste erzielt. Die Ausbeute des PE 017 lag bei 72 %. Den größten NP-Anteil zeigt PE 016 mit 30 %. Die PE 018 und PE 017 haben in etwa den gleichen NP-Anteil, dieser liegt bei 18-22 %. Der mittels TGA bestimmte NP-Anteil der Polymere stimmte hinsichtlich der theoretischen Beladung für keine der Proben überein. Die kleinste BET-Oberfläche ist bei PE 017 (11 m²/g) entstanden. PE 018 und PE 016 zeigten mit 18-21 m²/g einen ähnlichen Messwert für die spezifische BET-Oberfläche. Es gibt zwei Parameter, die bei allen drei Nanokompositen übereinstimmen. Das sind das Porenvolumen mit ca. 0,1 ml/g und die Porengrößenverteilung der Meso- und Makroporen mit 94-96 %. Die Ausbeute der Komposite und die Ergebnisse der TG- sowie BET-Untersuchungen sind in der *Tabelle 5.13* zusammengefasst.

Tabelle 5.13: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 018, PE 016 und PE 017.

Methode	PE 018			PE 016		PE 017	
50 % Monomer	<div></div> <div>VPS</div>			<div></div> <div>VPS</div>		<div></div> <div>VPS</div>	
Ausbeute [%]	45			92		72	
Theor. TiO ₂ -Anteil [%]	7			17		29	
TGA (TiO ₂) [%]	22			30		18	
BET [m ² /g]	18			21		11	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,072			0,117		0,055	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]						
< 6	0,01	6	0,01	4	0,01	6	
6-12	0,01	9	0,01	7	0,01	9	
12-20	0,01	12	0,02	14	0,01	12	
20-80	0,05	73	0,09	75	0,04	73	

In der *Abbildung 5.24* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokompositen dargestellt. Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass alle drei Nanokomposite eine gewissermaßen ähnliche Morphologie aufweisen. PE 018 zeigt einen sphärischen kraterartigen Aufbau des Komposites, dabei sind die einzelnen PS-Partikeln ca. 6 µm groß und mit wenigen NP bedeckt. PE 016 und PE 017 haben in etwa den gleichen NP-Anteil an der Polymeroberfläche, allerdings haben die einzelnen PS-Partikeln der beiden Proben unterschiedliche Größen: PE 016 = 6 µm und PE 017 = 10 µm. PE 017 weist außerdem mehrere Vertiefungen (Krater) in seiner sphärischen Struktur auf.

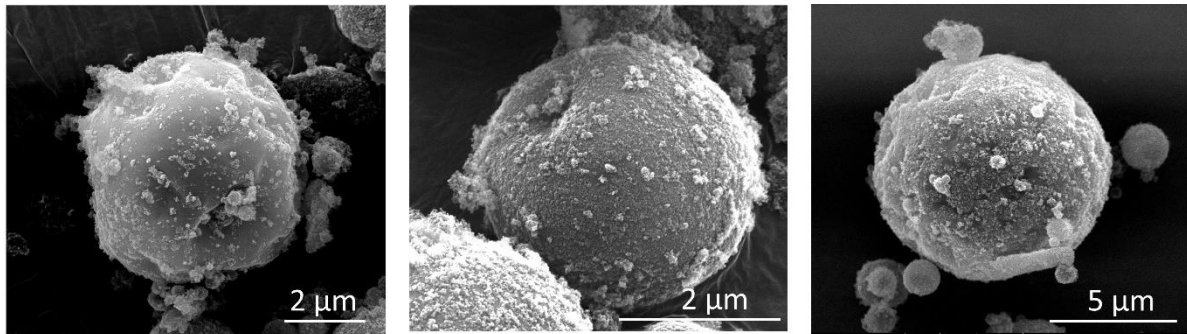


Abbildung 5.24: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 018 (links), PE 016 (Mitte) und PE 017 (rechts).

5.3.2.2 Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -P(S-co-VPS)-Komposite

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden TiO_2 P25 Nanopartikel und ebenfalls eine Mischung aus 50 % Styrol und 50 % Vinylphosphonsäure (VPS), als Monomer verwendet.

Zu Beginn der jeweiligen Synthese wurde die DLS von TiO_2 -Nanopartikel-Wasser-Dispersionen mit dem unterschiedlichen NP-Gehalt: PE 015 = 0,4 %, PE 013 = 1 % und PE 014 = 2 % gemessen. Die Abbildung 5.25 zeigt die Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse. Die mittlere Partikelgröße bei PE 013- und PE 014-Dispersionen war gleich und lag bei 102 nm. Bei PE 015 war die mittlere Partikelgröße um ca 20 nm kleiner und lag bei 84 nm.

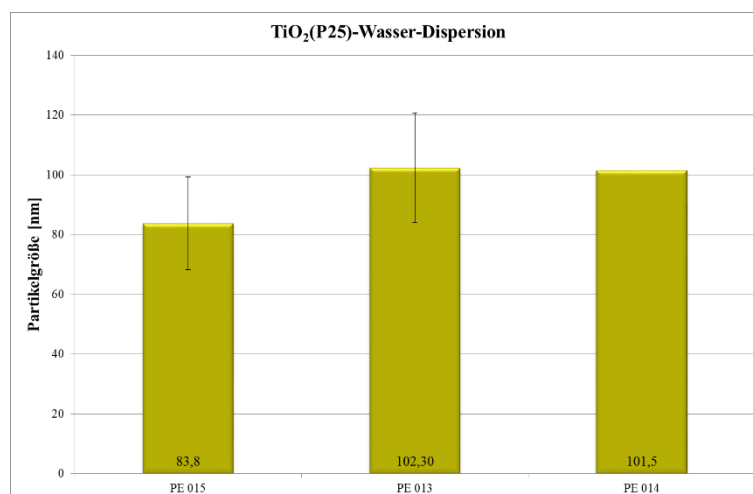





Abbildung 5.25: DLS-Ergebnisse der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -Wasser-Dispersion für die Proben: PE 015 (links), PE 013 (Mitte) und PE 018 (rechts).

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, EA, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Die Proben PE 015, PE 013 PE 014 zeigten auch unterschiedliche Messergebnisse bezüglich Ausbeute, TGA und der spezifischen BET-Oberfläche. Bei PE 015 wurde mit 30 % die geringste Ausbeute und bei PE 014 mit 93 % die höchste erzielt. Die Ausbeute des PE 013 lag bei 65 %. Den größten theoretischen NP-Anteil zeigt PE 014 mit 28 %. Die PE 015 und PE 013 haben gleichen NP-Anteil, dieser liegt bei 23-24 %. Der mittels TGA bestimmte NP-Anteil der Polymere stimmte mit der theoretischen für keine der Proben überein. Die kleinsten

BET-Oberflächen sind bei PE 013 (10 m²/g) und PE 014 (11 m²/g) entstanden. PE 015 zeigt einen doppelt so hohen Messwert von 24 m²/g für die spezifische BET-Oberfläche. Es gibt zwei Parameter, die bei allen drei Nanokomposite übereinstimmen. Das sind das Porenvolumen mit ca. 0,1 ml/g und die Porengrößenverteilung mit 90-91 % der Meso- und Makroporen. Die Ausbeute der Komposite und die Ergebnisse der TG- sowie BET-Untersuchungen sind in der *Tabelle 5.14* zusammengefasst.

Tabelle 5.14: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 015, PE 013 und PE 014.

Methode	PE 015		PE 013		PE 014	
50 % Monomer	 VPS		 VPS		 VPS	
Ausbeute [%]	30		65		93	
Theor. TiO ₂ -Anteil [%]	7		17		29	
TGA (TiO ₂) [%]	23		24		28	
BET [m ² /g]	24		10		11	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,079		0,040		0,041	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
< 6	0,01	9	0,01	10	0,01	9
6-12	0,01	12	0,01	10	0,01	10
12-20	0,01	12	0,01	10	0,01	11
20-80	0,05	67	0,03	70	0,03	70

In der *Abbildung 5.26* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokomposite zusammengefasst.

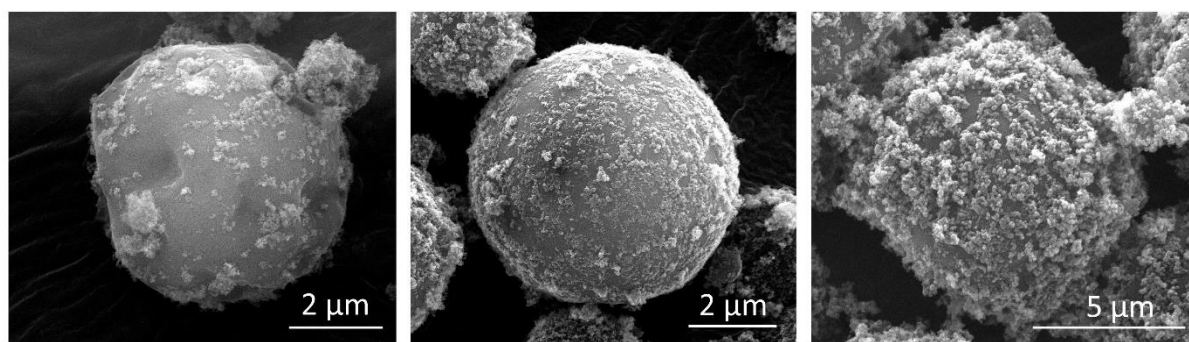


Abbildung 5.26: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 015 (links), PE 013 (Mitte) und PE 014 (rechts).

Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass alle drei Nanokomposite eine gewissermaßen ähnliche Morphologie aufweisen. PE 015 zeigt einen sphärischen kraterartigen Aufbau des Komposites, dabei sind die einzelnen PS-Partikel ca. 6 µm groß und mit wenigen NP bedeckt. PE 013 besteht ebenfalls aus ca. 6 µm großen PS-Partikeln, die aber mit deutlich mehr NP, als bei PE 015 bedeckt sind. Die größte NP-Dichte auf der PS-Partikeloberfläche hat PE 014, dabei sind die einzelnen PS-Partikel ca. 10 µm groß.

5.3.3 Vergleich der P90 und P25 TiO₂-Nanopartikel während der P(S-co-M)-Synthese

Innerhalb der dritten Versuchsreihe wurden ebenfalls mehrere Experimente durchgeführt, um die optimalen Bedingungen bezüglich der Beladung sowie Verteilung der Nanopartikel und der Ausbeute des Nanokomposites zu ermitteln. Es wurden zwei unterschiedliche TiO₂ Nanopartikeltypen AEROXIDE®TiO₂ P25 und AEROXIDE®TiO₂ P90 und drei Comonomere Vinylphosphonsäure-dimethylester (VPSDME), 1,4-Cyclohexandimethanol-monovinylether (CDMMVE) und 4-Hydroxybutylvinylether (HBVE) verwendet. Alle diese Synthesen wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt (s. Kapitel 4.2.2). Der theoretische Anteil an TiO₂ Nanopartikel im Polymer soll bei diesen Experimenten bei 17 % liegen.

5.3.3.1 Charakterisierung der TiO₂(P90)-P(S-co-M)-Komposite

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden TiO₂ P90 Nanopartikel und eine Mischung aus 50 % Styrol und 50 % Monomer verwendet. Als jeweiliges Monomer wurden Vinylphosphonsäure-dimethylester (VPSDME), 1,4-Cyclohexandimethanol-monovinylether (CDMMVE) und 4-Hydroxybutylvinylether (HBVE) eingesetzt.

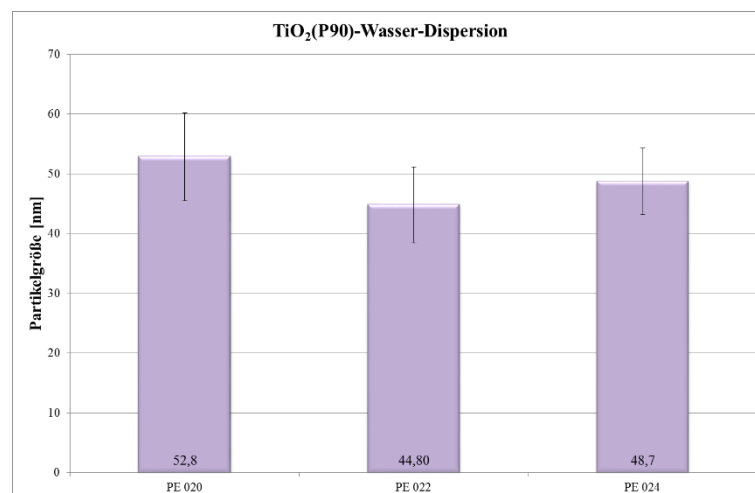
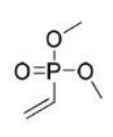
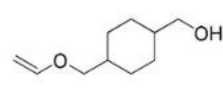
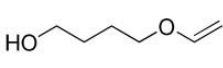


Abbildung 5.27: DLS-Ergebnisse der TiO₂(P90)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 020 (links), PE 022 (Mitte) und PE 024 (rechts).

Zu Beginn der jeweiligen Synthese wurde die DLS einer 1 %-igen TiO₂-Nanopartikel-Wasser-Dispersionen gemessen. Die *Abbildung 5.27* zeigt die Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse, dabei liegt die mittlere Partikelgröße im Durchschnitt bei 49 nm.

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, EA, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Diese Ergebnisse (außer den REM-Aufnahmen) sind in der *Tabelle 5.15* zusammengefasst.

Tabelle 5.15: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 020, PE 022 und PE 024.

Methode	PE 020		PE 022		PE 024	
50 % Monomer	<div></div> <div>VPSDME</div>		<div></div> <div>CDMMVE</div>		<div></div> <div>HBVE</div>	
Ausbeute [%]	73		72		43	
Theor. TiO ₂ -Anteil [%]	17		17		17	
TGA (TiO ₂) [%]	12		32		29	
BET [m ² /g]	24		31		25	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,104		0,170		0,127	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
< 6	0,01	6	0,01	4	0,01	4
6-12	0,01	7	0,01	5	0,01	6
12-20	0,01	10	0,01	7	0,01	10
20-80	0,08	78	0,14	84	0,10	80

PE 024 zeigt mit 43 % die geringste Ausbeute. Die Ausbeute von PE 020 und PE 022 war gleich und lag bei 72-73 %. Den größten NP-Anteil zeigten PE 022 und PE 024 mit 29-32 %. Der NP-Anteil in PE 020 lag bei 12 %. Der mittels TGA bestimmte NP-Anteil der Polymere stimmte mit der theoretischen für keine der Proben überein. Für PE 022 und PE 024 war der experimentell bestimmte Wert zu groß und für PE 020 wiederum zu klein. Die kleinsten BET-Oberflächen sind bei PE 020 (24 m²/g) und PE 024 (25 m²/g) entstanden. Bei PE 022 lag die spezifische BET-Oberfläche bei 31 m²/g. Das Porenvolumen mit ca. 0,1-0,2 ml/g und die Porengrößenverteilung mit 94-96 % der Meso- und Makroporen stimmten bei allen drei Nanokompositen überein.

In der *Abbildung 5.28* sind die REM-Aufnahmen der erhaltenen Nanokomposite zusammengefasst. Aus diesen Aufnahmen wird ersichtlich, dass alle drei Nanokomposite eine unterschiedliche Morphologie aufweisen. PE 020 besteht aus ca. 20 µm großen sphärischen PS-Partikeln, die komplett mit NP bedeckt sind. PE 022 besteht ebenfalls aus ca. 20 µm großen PS-Partikeln, die aber mit deutlich weniger NP, als bei PE 020 bedeckt sind. PE 024 zeigt einen sphärischen kraterartigen Aufbau des Komposites, dabei sind die einzelnen PS-Partikel ebenfalls ca. 20 µm groß und mit wenigen NP bedeckt.

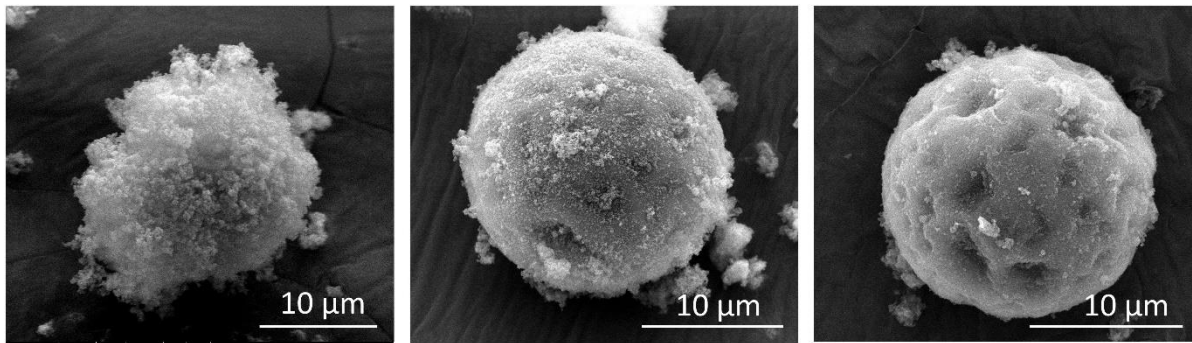


Abbildung 5.28: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 020 (links), PE 022 (Mitte) und PE 024 (rechts).

5.3.3.2 Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -P(S-co-M)-Komposite

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden TiO_2 P25 Nanopartikel und eine Mischung aus 50 % Styrol und 50 % Monomer verwendet. Als jeweiliges Monomer wurden Vinylphosphonsäure-dimethylester (VPSDME), 1,4-Cyclohexandimethanol-monovinylether (CDMMVE) und 4-Hydroxybutylvinylether (HBVE) eingesetzt.

Zu Beginn der jeweiligen Synthese wurde die DLS von 1%-igen TiO_2 -Nanopartikel-Wasser-Dispersionen gemessen. Die Abbildung 5.29 zeigt die Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse, dabei liegt die mittlere Partikelgröße im Durchschnitt bei 76 nm.

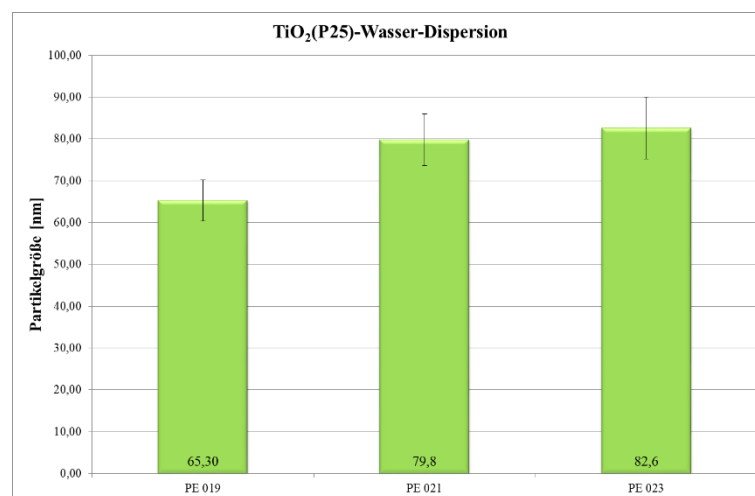
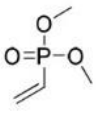
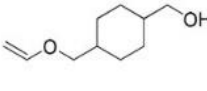
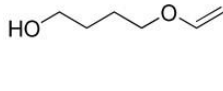


Abbildung 5.29: DLS-Ergebnisse der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -Wasser-Dispersion für die Proben: PE 019(links), PE 021 (Mitte) und PE 023 (rechts).

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, EA, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. PE 021 zeigt mit 70 % die größte Ausbeute. Die Ausbeute von PE 019 und PE 023 war gleich und lag bei 55-57 %. Der NP-Anteil für PE 021 sowie PE 023 war in etwa gleich und lag bei 20-21 %; somit stimmte dieser mit dem theoretischen überein. Der NP-Anteil in PE 019 war mit 10 % deutlich kleiner. Die spezifische BET-Oberfläche mit 16-23 m^2/g sowie das Porenvolumen mit ca. 0,1 ml/g waren bei allen Proben in etwa gleich. Es gibt noch einen Parameter, der für diese drei Nanokomposite übereinstimmt. Das ist die Porengrößenverteilung

mit 71-75 % der Meso- und Makroporen. Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der *Tabelle 5.16* zusammengefasst.

Tabelle 5.16: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 019, PE 021 und PE 023.

Methode	PE 019		PE 021		PE 023	
50 % Monomer	<div></div> <div>VPSDME</div>		<div></div> <div>CDMMVE</div>		<div></div> <div>HBVE</div>	
Ausbeute [%]	55		70		57	
Theor. TiO ₂ -Anteil [%]	17		17		17	
TGA (TiO ₂) [%]	10		21		20	
BET [m ² /g]	16		20		23	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,057		0,079		0,091	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
< 6	0,01	9	0,01	7	0,01	7
6-12	0,01	9	0,01	10	0,01	8
12-20	0,01	9	0,01	12	0,01	10
20-80	0,04	73	0,06	71	0,07	75

In der *Abbildung 5.30* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokomposite zusammengefasst.

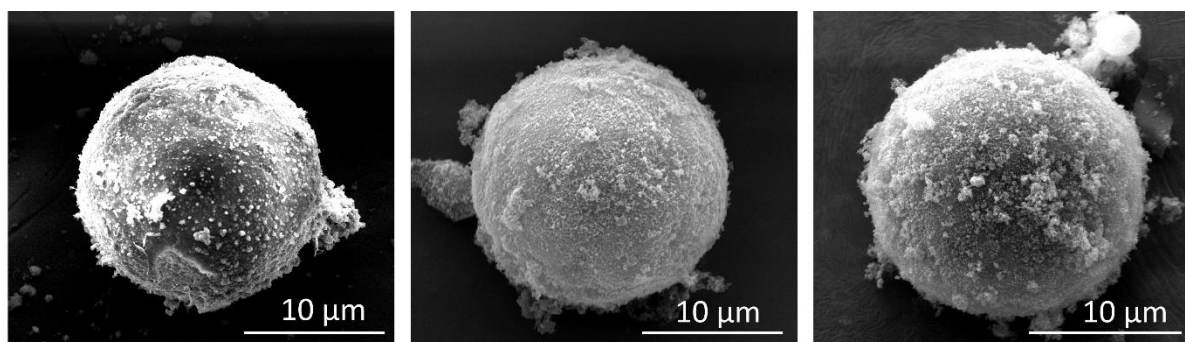


Abbildung 5.30: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 019 (links), PE 021 (Mitte) und PE 023 (rechts).

Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass alle drei Nanokomposite die gleiche Morphologie aufweisen. Die Proben bestehen aus ca. 20 µm großen sphärischen PS-Partikeln, die mit NP bedeckt sind. Diese unterscheiden sich nur in ihren NP-Anteil auf der Polymeroberfläche, dieser steigt in der Reihenfolge PE 019, PE 021 und PE 023 auf.

5.3.4 Zusammenfassung der P(S-co-M)-Synthese

Die Ausbeute, TGA- und BET-Ergebnisse sowie die Größe der entstandenen Polystyrolkugel aller Versuchsreihen, wurden für den jeweiligen NP-Typ zusammengefasst. In der *Tabelle 5.17* sind diese Ergebnisse für P90 NP dargestellt.

Tabelle 5.17: Zusammenfassung der Ergebnisse der P(S-co-M)-Synthese für P90 NP.

Probe	Comonomer	Ausbeute [%]	TGA [%]	BET [m ² /g]	Partikelgröße [µm]
Theoretischer NP-Gehalt im Polymer: 7 %					
PE 008	S	79	18	28	-
PE 018	VPS	45	22	18	6
Theoretischer NP-Gehalt im Polymer: 17 %					
PE 006	S	77	19	39	-
PE 016	VPS	92	30	21	6
PE 020	VPSDME	73	12	24	20
PE 022	CDMMVE	72	32	31	20
PE 024	HBVE	43	29	25	20
Theoretischer NP-Gehalt im Polymer: 29 %					
PE 007	S	80	6	34	-
PE 017	VPS	72	18	11	10

P90 NP und Styrol lieferten keine sphärischen Strukturen, wobei die Ausbeute an dem Produkt mit 77-80 % relativ hoch war. Durch die Zugabe von Comonomeren mit polaren funktionellen Gruppen, konnten jedoch die sphärischen Strukturen erzielt werden. VPS lieferte die kleinste NP-PS-Komposite mit Partikelgrößen zwischen 6 µm und 10 µm. VPSDME, CDMMVE und HBVE ergaben gleich große NP-PS-Komposite mit 20 µm. Durch die Zugabe von Comonomeren steigt auch der NP-Anteil (Ausnahme: VPSDME) im Polymer im Vergleich zu reinem Polystyrol und liegt somit zwischen 18-32 %. Umgekehrt verringert sich die spezifische BET-Oberfläche durch die Comonomer-Zugabe. Diese sank von 34 m²/g (Durchschnittswert für reines PS) auf 11-31 m²/g (Copolymere).

In der *Tabelle 5.18* sind diese Ergebnisse für P25 NP dargestellt. Im Gegenteil zu P90 NP, lieferten P25 NP und Styrol sphärischen Strukturen. Bei PE 011 (theor. NP-Anteil 7 %) entstehen 100 µm große NP-PS-Komposite, wobei die Ausbeute an dem Produkt mit 44 % eher klein war. PE 009 (theor. NP-Anteil 17 %) und PE 010 (theor. NP-Anteil 29 %) lieferten 10 µm

große NP-PS-Komposite mit einer Ausbeute von 84-88 %. Durch die Zugabe von Comonomeren mit den polaren funktionellen Gruppen, konnte im Gegensatz zu P90-NP-Komposite kein positiver Effekt erzielt werden. Vergleich man die Copolymere mit dem theoretischen NP-Anteil von 17 % untereinander, wird ersichtlich, dass die Ausbeute an dem gewünschten Produkt, der NP-Anteil sowie die spezifische BET-Oberfläche kleiner sind als beim reinen Polystyrol. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Pyrolyseexperimente (s. Kapitel 5.5.2) P25-NP-PS-Komposite mit dem theoretischen NP-Anteil von 17 % verwendet. Die Größe der einzelnen P25-NP-Copolymer-Komposite war identisch mit den P90-NP-Copolymer-Kompositen. VPS lieferte die kleinste NP-PS-Komposite mit ca 6 μm . VPSDME, CDMMVE und HBVE ergaben gleich große NP-PS-Komposite mit 20 μm .

Tabelle 5.18: Zusammenfassung der Ergebnisse der P(S-co-M)-Synthese für P25 NP.

Probe	Comonomer	Ausbeute [%]	TGA [%]	BET [m^2/g]	Partikelgröße [μm]
Theoretischer NP-Gehalt im Polymer: 7 %					
PE 011	S	44	37	35	100
PE 015	VPS	30	23	24	6
Theoretischer NP-Gehalt im Polymer: 17 %					
PE 009	S	88	25	33	10
PE 013	VPS	65	24	10	6
PE 019	VPSDME	55	10	16	20
PE 021	CDMMVE	70	21	20	20
PE 023	HBVE	57	20	23	20
Theoretischer NP-Gehalt im Polymer: 29 %					
PE 010	S	84	7	35	10
PE 014	VPS	93	28	11	10

Allgemein wird erkennbar, dass die Erhöhung des NP-Anteils von 7 % auf 17 % auch zur Erhöhung der Ausbeute an dem gewünschten Produkt führt. Die einzige Ausnahme ist PE 008 mit 79 %, allerdings sind dabei keine sphärischen Strukturen entstanden. Die Erhöhung des NP-Anteils von 17 % auf 29 % führt zur minimalen Vergrößerung der Ausbeute, jedoch zu keiner Erhöhung des NP-Anteils im Polymer. Das bedeutet, dass die bestmögliche Zusammensetzung der Nanokomposite in dieser Testreihe für die Nanokomposite mit dem theoretischen NP-Anteil von 17 % erreicht wurde.

5.3.5 Charakterisierung der TiO₂(P25)-Polystyrol-Komposite

Die theoretische 17 %-ige Beladung an den Nanopartikel erwies sich im Vergleich zu 7 %-iger und 29 %-iger Beladung bezüglich der Verteilung der Nanopartikel sowie der tatsächlichen Beladung und der Ausbeute am Nanokomposit, als optimal. Außerdem lassen sich mit den TiO₂ Nanopartikeltypen AEROXIDE®TiO₂ P25 und Styrol als Monomer gute Ergebnisse erzielen. Aus diesem Grund wurde für die weitere Pyrolyseexperimente das TiO₂(P25)-PS-Nanokomposit erneut synthetisiert. Diese Ergebnisse werden mit den Ergebnissen der Vergleichsreihe (s. Kapitel 5.3.1.2) in der *Tabelle 5.12* verglichen.

Zu Beginn der Synthese wurde die DLS einer 1 %-igen TiO₂-NP-Wasser-Dispersion gemessen. Dabei lag die mittlere Partikelgröße bei 78 nm, dieser Wert ist etwas kleiner als bei der PE 009 (Vergleichsreihe) mit 96 nm, aber unter der Berücksichtigung der Standardabweichung liegt dieser noch im Bereich der Reproduzierbarkeit.

Das erhaltene Nanokomposit wurde mit REM, EA, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Diese Ergebnisse (außer den REM-Aufnahmen) sind in der *Tabelle 5.19* zusammengefasst. Die Ausbeute konnte im Vergleich zu der Testreihe gesteigert werden und lag bei 96 %. Die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen waren unbedeutend höher und lagen bei 38 m²/g bzw. bei 0,2 ml/g. Es entstanden, wie bei PE 009, im Analysenbereich hauptsächlich Meso- und Makroporen von 96 %. Der theoretische NP-Anteil (17 %) im Polymer stimmt mit der mittels EA (14 %) und TGA (17 %) bestimmter NP-Beladung sehr gut überein. Bei der PE 009 Probe war der experimentell bestimmte TiO₂-Anteil höher und lag bei 29 % (EA) und 25 % (TGA).

Tabelle 5.19: Zusammenfassung der Ergebnisse für Probe PE 025.

Methode	PE 009		PE 025	
Ausbeute [%]	88		96	
Theor. TiO ₂ -Anteil [%]	17		17	
EA (TiO ₂) [%]	29 ± 2		14 ± 2	
TGA (TiO ₂) [%]	25		17	
BET [m ² /g]	33		38	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,155		0,185	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]			
< 6	0,01	4	0,01	4
6-12	0,01	5	0,01	6
12-20	0,01	7	0,02	12
20-80	0,13	84	0,14	78

Die *Abbildung 5.31* zeigt die REM-Aufnahmen für das TiO₂(P25)-PS-Nanokomposit *PE 025*. Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass ca. 30 µm große Polystyrolpartikeln

entstanden sind, die mit NP dekoriert sind. Bei der PE 009 hingegen sind ca. 10 μm große Strukturen entstanden, die mit NP vollständig bedeckt waren, wobei der sphärische Charakter sich eher erahnen ließ, als erkennen. Dies könnte aber daran liegen, dass für die REM nur wenige Milligramm von der Probe untersucht worden und somit nicht alle Strukturen erfasst worden sind. Außerdem konnten bei der Präparation die sphärische Nanokomposite zur Bruch gegangen sein.

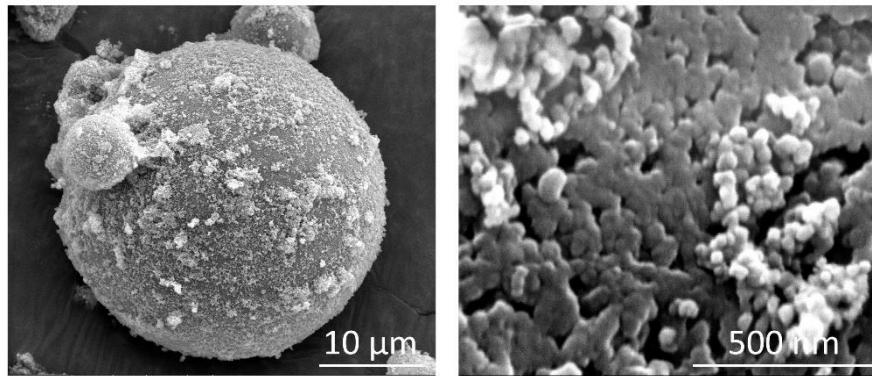


Abbildung 5.31: REM-Aufnahmen des $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -PS-Nanokomposite s (PE 025).

5.4 Monolith Synthese

Beim dritten Syntheseansatz handelte es sich, um eine sogenannte Monolith Synthese. Durch die Monolith Synthese sollten die optimalen Bedingungen bezüglich der Verteilung der Nanopartikel und der Erzeugung einer hohen spezifischen Oberfläche ermittelt werden. Der Focus dieses Syntheseweges liegt auf der Herstellung der Nanokomposite mit einer besonders großen BET-Oberfläche. Dazu wurden mehrere Versuchsreihen zuerst ohne NP und dann mit zwei unterschiedlichen TiO_2 Nanopartikeltypen AEROXIDE[®] TiO_2 P25 und AEROXIDE[®] TiO_2 T805 durchgeführt. Als Monomer wurde DVB und eine Mischung aus 50 % DVB und 50 % Styrol verwendet.

5.4.1 Vorversuch: Monolith-Synthese ohne Nanopartikel

Als Erstes wurden Monolithe ohne NP-Zusatz synthetisiert, anhand diese Ergebnisse sollte die Reproduzierbarkeit der bereits von Santora et. al.^[143] in der Literatur beschriebenen Monolithe überprüft werden. Alle Synthesen wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt (s. Kapitel 4.2.3).

5.4.1.1 Charakterisierung der DVB-Monolithe

Für die Synthese der DVB-Monolithe wurden sieben Lösungsmittel (s. Tabelle 5.20) als Porogen eingesetzt. Die DVB-Monolithe wurden mit REM, TGA und Messung der BET-

Isotherme untersucht. Die Ergebnisse der TGA und die ermittelte BET-Oberflächen sind in der *Tabelle 5.20* zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt.

Tabelle 5.20: Zusammenfassung der Ergebnisse für DVB(100 %)-Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m ² /g]	Porenvolumen [ml/g]
M 013	Toluol	609	0,81
M 015	DMF	542	0,92
M 017	Acetonitril	122	0,06
M 019	<i>n</i> -Hexan	317	0,50
M 021	THF	490	0,63
M 023	Methanol	2	0,01
VT 5	2-Butanol	195	0,33

Die spezifische BET-Oberflächen nehmen in der folgenden Reihenfolge ab: Toluol, DMF, THF, *n*-Hexan, 2-Butanol, Acetonitril und Methanol. Die größte BET-Oberfläche wurde mit Toluol als Porogen erzielt. Methanol lieferte die kleinste BET-Oberfläche. DVB-Monolithe wurden mit REM untersucht, die dazugehörigen Aufnahmen sind in der *Abbildung 5.32* zusammengefasst. Aus diesem wird ersichtlich, dass man alle synthetisierte DVB-Monolithe in drei Morphologien unterteilen kann. Die Proben M 13, M 15 und M 21 bestehen aus kleinen DVB-Strukturen, diese haben auch die größten BET-Oberflächen. Die Proben M 17 und M 19 bestehen aus etwas größeren DVB-Formen und die Probe M23 aus noch größeren (ca. 3-5 µm) DVB-Kugeln, die Probe hatte die kleinere BET-Oberfläche.

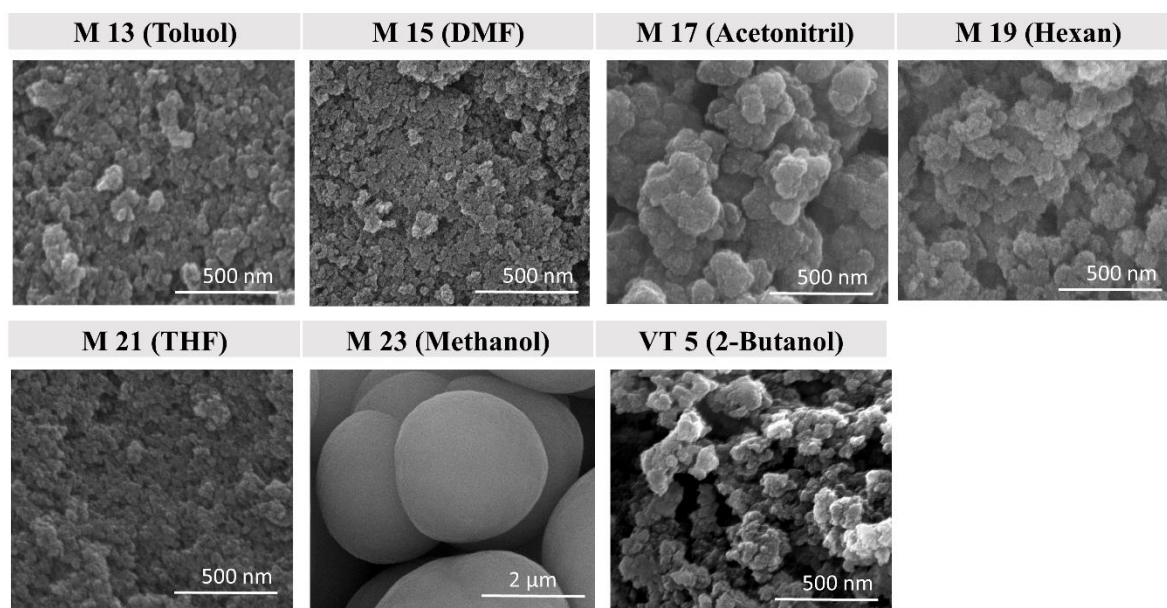


Abbildung 5.32: REM-Aufnahmen der DVB-Monolithe.

5.4.1.2 Charakterisierung der DVB/S-Monolithe

Als Nächstens wurde eine Mischung aus 50 % DVB und 50 % Styrol, als Monomer eingesetzt. Als Porogen wurden gleiche Lösungsmittel, wie im Kapitel davor (s. *Tabelle 5.21*) verwendet. Auch diese DVB/S-Monolithe wurden mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Die Ergebnisse der TGA und die ermittelte BET-Oberflächen sind in der *Tabelle 5.21* dargestellt. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit zusammengefasst.

Tabelle 5.21: Zusammenfassung der Ergebnisse für DVB/S(50 %/50 %)-Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m ² /g]	Porenvolumen [ml/g]
M 014	Toluol	15	0,03
M 016	DMF	231	0,37
M 018	Acetonitril	25	0,28
M 020	<i>n</i> -Hexan	134	0,44
M 022	THF	1	0,01
M 024	Methanol	2	0,01
VT 6	2-Butanol	89	0,27

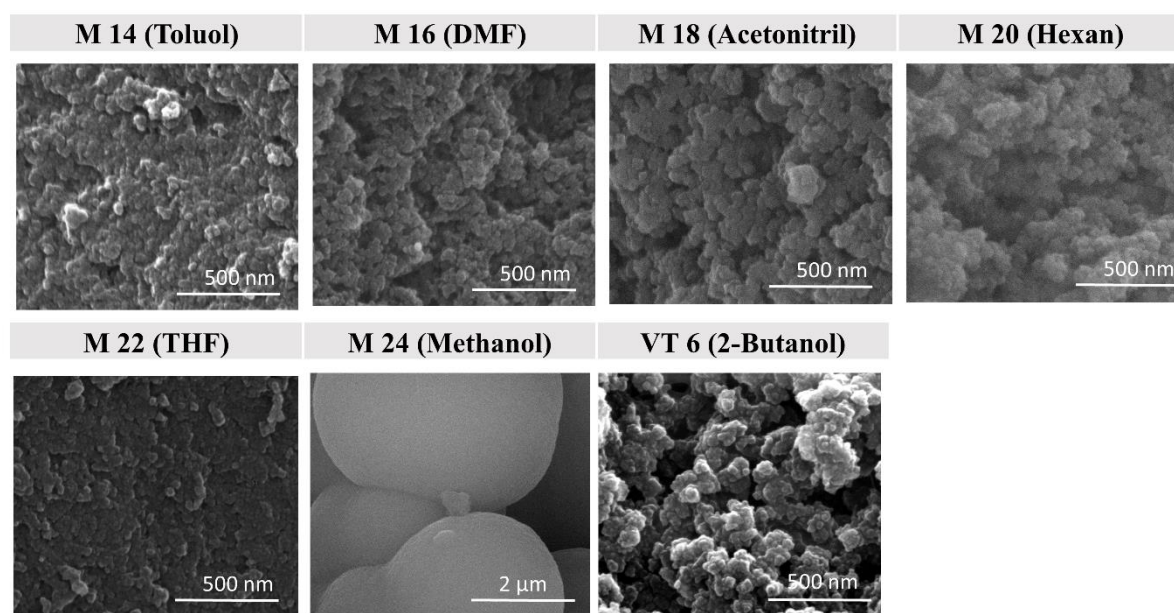


Abbildung 5.33: REM-Aufnahmen der DVB/S-Monolithe.

Die spezifische BET-Oberflächen nehmen in der folgenden Reihenfolge ab: DMF, *n*-Hexan, 2-Butanol, Acetonitril, Toluol, Methanol und THF. Die größte BET-Oberfläche wurde mit DMF als Porogen erzielt. THF lieferte die kleinste BET-Oberfläche. Anschließend wurden DVB/S-Monolithe mit REM untersucht, die dazugehörigen Aufnahmen sind in der *Abbildung 5.33* zusammengefasst. Aus diesen wird ersichtlich, dass man alle synthetisierte DVB-Monolithe wieder in drei Morphologien unterteilen kann. Alle Proben, außer M22 und M24 bestehen aus

kleinen DVB-Strukturen und zeigen ähnlichen Porentiefen. Die Probe M 22 zeigt kaum Porentiefe und die Probe M24 besteht aus ca. 4-8 μm großen DVB-Kugeln, die Proben hatten die kleineren BET-Oberflächen.

5.4.2 Vergleich der P25 und T 805 TiO_2 -Nanopartikel während Monolith Synthese

Es wurden zwei unterschiedliche TiO_2 Nanopartikeltypen AEROXIDE[®] TiO_2 P25 bzw. AEROXIDE[®] TiO_2 T805 und Divinylbenzol (DVB) und eine Mischung aus 50 % DVB und 50 % Styrol, als Monomer verwendet. Während der Versuchsreihe lag der Anteil an TiO_2 Nanopartikel bei 1 % (Gew.-%). Als Porogen wurden zuerst nur reine Lösungsmittel verwendet. Alle Synthesen wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt (s. Kapitel 4.2.3).

5.4.2.1 Charakterisierung der TiO_2 (P25)-DVB-Komposite

Für die Herstellung poröser Nanokomposite wurden sieben Lösungsmittel (s. *Abbildung 5.33*) als Porogen verwendet. Als Monomer wurde DVB eingesetzt. Zu Beginn der Synthese wurden die TiO_2 P25 Nanopartikel im jeweiligen Porogen unter gleichen Dispergierbedingungen dispergiert (s. Kapitel 4.1.2). Danach wurde die DLS der TiO_2 -Nanopartikel-Porogen-Dispersionen gemessen. Die *Abbildung 5.34* zeigt die Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse.

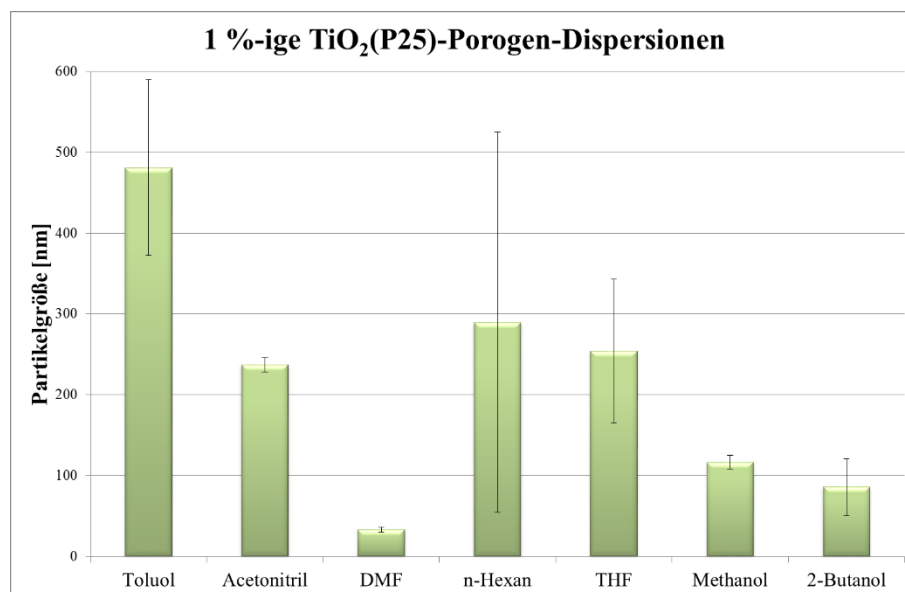


Abbildung 5.34: DLS-Ergebnisse der TiO_2 (P25)-Porogen-Dispersionen.

Die mittlere Partikelgröße nimmt in der folgenden Reihenfolge zu: DMF (33±3 nm), 2-Butanol (80±35 nm), Methanol (117±8 nm), Acetonitril (237±9 nm), THF (254±89 nm), n-Hexan

(290 ± 235 nm) und Toluol (481 ± 109 nm). Wobei die P25 NP nur in DMF, Methanol und 2-Butanol länger als 24 Stunden stabil waren. Diese Ergebnisse stimmen recht gut mit den Ergebnissen aus dem Kapitel 5.1.2 überein, wobei sich die mittlere Partikelgröße in etwas anderen Reihenfolge zunimmt: DMF (32 ± 2 nm), Methanol (153 ± 18 nm), THF (165 ± 5 nm), Acetonitril (376 ± 37 nm), Toluol (377 ± 90 nm) und *n*-Hexan (387 ± 270 nm). Dies ist nicht besonders verwunderlich in Anbetracht der teilweise sehr hohen Standardabweichungen (s. *n*-Hexan), für die ersten beiden Proben (2-Butanol wurde davor nicht verwendet) stimmt jedoch diese gut überein.

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Die Ergebnisse der TGA und die ermittelte BET-Oberfläche sind in der *Tabelle 5.22* zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt.

Tabelle 5.22: Zusammenfassung der Ergebnisse für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB(100 %)-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m^2/g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
M 025	Toluol	275	0,244	5
M 027	DMF	95	0,162	7
M 029	Acetonitril	475	0,859	4
M 031	<i>n</i> -Hexan	345	0,597	5
M 033	THF	101	0,078	4
M 035	Methanol	2	0,009	6
P 5	2-Butanol	115	0,215	6

Die spezifische BET-Oberfläche sowie das Porenvolumen nehmen in der folgenden Reihenfolge ab: Acetonitril, *n*-Hexan, Toluol, 2-Butanol, THF, DMF und Methanol. Allerdings sedimentieren die P25 NP während der Synthese mit Acetonitril, *n*-Hexan und Toluol, so dass ein Bodensatz (s. *Abbildung 5.35*) entsteht. Somit zeigt 2-Butanol innerhalb dieser Testreihe das beste Ergebnis, wobei die BET-Oberfläche mit $115 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zu Acetonitril relativ klein ist. Der NP-Anteil liegt zwischen 4 % und 7 % und ist somit deutlich größer, als angenommen, dies liegt unter anderem an der heterogenen NP-Verteilung im Polymer.



Abbildung 5.35: $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: Acetonitril (links), Toluol (Mitte) und *n*-Hexan (rechts).

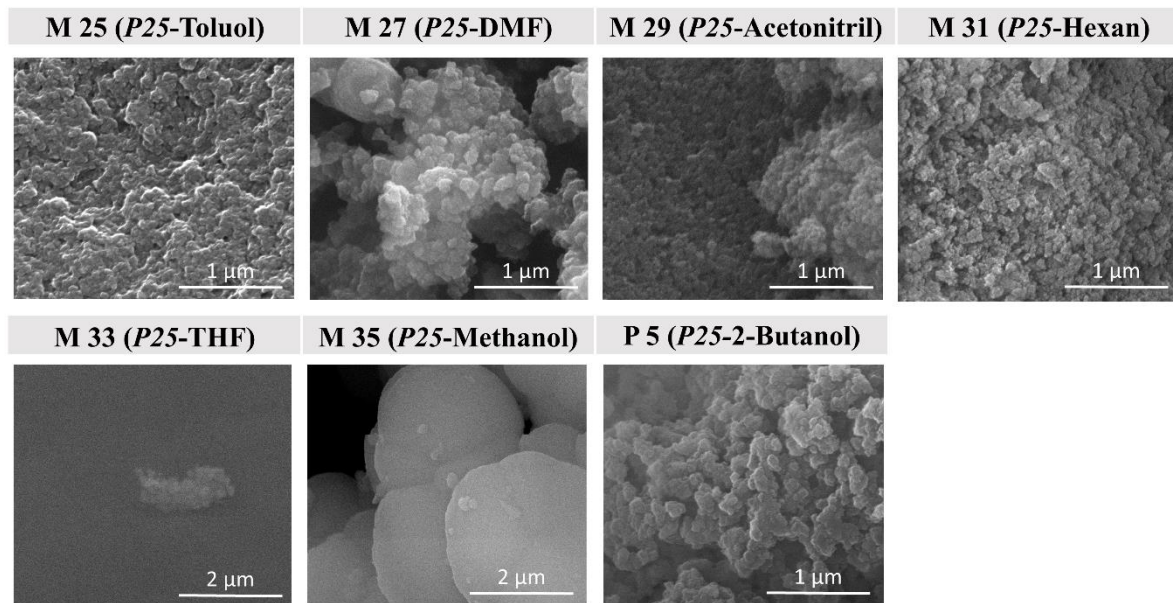


Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB-Komposite der Monolith Synthese.

In der *Abbildung 5.36* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokompositen zusammengefasst. Diese bestätigen indirekt die Ergebnisse der BET-Untersuchung. Die Proben M 035 und M 033 zeigen kaum Hohlräume (Poren). M 033 besteht aus einem Polymerfilm auf welchem wenige NP-Agglomerate zu sehen sind. M 035 besteht aus ca. 3 µm großen Polystyrolpartikeln, die mit einander vereinigt sind. M 025, M 029, M 031 und P 5 zeigen eine ähnliche Morphologie, d.h. auf den REM-Aufnahmen ist kein deutlicher Unterschied zwischen diesen Proben zu erkennen. Die Morphologie der M 027 Probe liegt zwischen den beiden Typen, diese zeigt sowohl größere aber auch kleine Polymerpartikel.

5.4.2.2 Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/PS-Komposite

In der zweiten Versuchsreihe wurden erneut sieben Lösungsmittel (s. *Abbildung 5.34*) als Porogen zur Erzeugung poröser Nanokomposite verwendet. Als Monomer wurde eine Mischung aus 50 % Divinylbenzol (DVB) und 50 % Styrol (S) eingesetzt. Zu Beginn der Synthese wurden die TiO_2 P25 Nanopartikel im jeweiligen Porogen unter gleichen Dispergierbedingungen dispergiert. Es wurden die gleichen TiO_2 -Nanopartikel-Porogen-Dispersionen, wie im Kapitel 5.4.2.1 verwendet. Die Ergebnisse dieser DLS-Messung sind in der *Abbildung 5.34* dargestellt.

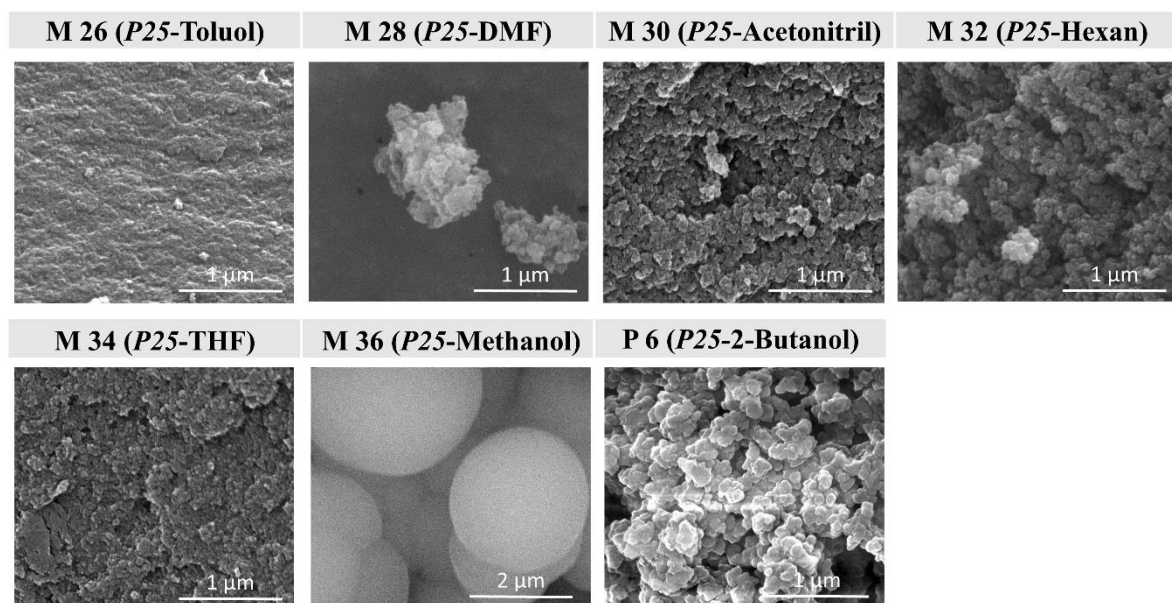
Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Die Ergebnisse der TGA und die ermittelte BET-Oberfläche sind in der *Tabelle 5.23* zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt.

Tabelle 5.23: Zusammenfassung der Ergebnisse für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/PS(50 % / 50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m^2/g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
M 026	Toluol	3	0,005	5
M 028	DMF	61	0,184	4
M 030	Acetonitril	2	0,008	2
M 032	<i>n</i> -Hexan	100	0,348	7
M 034	THF	0	0,003	4
M 036	Methanol	3	0,016	5
P 6	2-Butanol	46	0,136	6

Anders als bei den NP-DVB-Kompositen haben mit DVB/S-Mischung entstandene Nanokomposite insgesamt deutlich kleinere BET-Oberflächen. Außerdem nimmt diese in einer anderen Reihenfolge ab: *n*-Hexan, DMF, 2-Butanol, Toluol, Methanol, Acetonitril und THF. Acetonitril und Toluol ergeben im Gegensatz zu Proben aus DVB/S mit DVB minimale BET-Oberfläche. Der NP-Anteil liegt zwischen 2 % und 7 % und ist somit deutlich größer, als angenommen, dies liegt unter anderem an der heterogenen NP-Verteilung im Polymer.

In der *Abbildung 5.37* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokompositen zusammengefasst.

**Abbildung 5.37: REM-Aufnahmen für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/PS-Komposite der Monolith Synthese.**

M 026, M 028 und M 034 zeigen relativ glatte Polymeroberflächen. Auf der Aufnahme der M 028-Probe sind NP Agglomerate zu sehen. M 036 besteht aus mehreren μm -großen Polymerpartikeln, die teilweise mit einander vereint sind. Aus den REM-Bildern wird ersichtlich, dass M 032 und P 6 poröse Komposite sind. M 030 hat etwas andere Struktur, die zwischen einem glatten und porösen Nanokomposit liegt.

5.4.2.3 Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{T805})$ -DVB-Komposite

Als Vergleich zu hydrophilen P25 NP wurden in der zweiten Versuchsreihe hydrophobe T805 NP verwendet. Für die Herstellung poröser Nanokomposite wurden zwei Lösungsmittel (s. *Abbildung 5.38*) als Porogen und als Monomer DVB verwendet. Zu Beginn der Synthese wurden die TiO_2 T805 Nanopartikel im jeweiligen Porogen unter gleichen Dispergierbedingungen dispergiert. Danach wurde die DLS der TiO_2 -Nanopartikel-Porogen-Dispersionen gemessen. Die *Abbildung 5.38* zeigt die Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse. In Toluol beträgt der mittlere Partikeldurchmesser 159 ± 5 nm und in 2-Ethyl-1-Butanol ist dieser mit 82 ± 5 nm um die Hälfte kleiner. Die mittlere Partikelgröße von Toluol fällt hier etwas kleiner, als im Kapitel 5.1.3 (219 ± 25 nm).

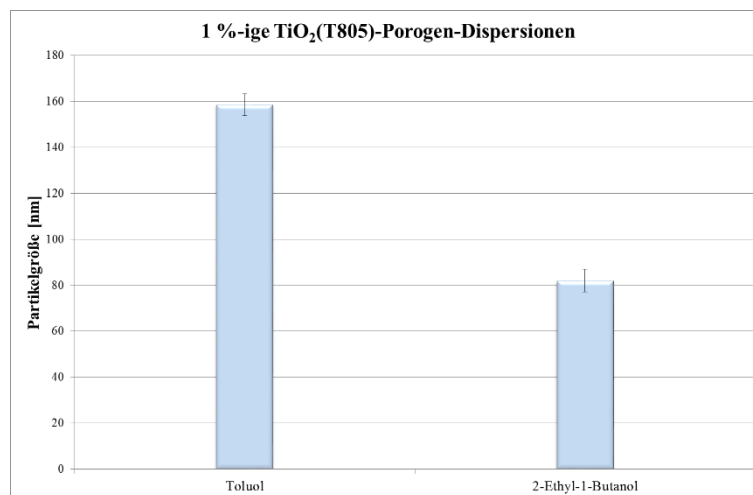


Abbildung 5.38: DLS-Ergebnisse der $\text{TiO}_2(\text{T805})$ -Porogen-Dispersionen.

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. P11 liefert mit $510 \text{ m}^2/\text{g}$ eine sehr große BET-Oberfläche, allerdings bildet sich während der Synthese ein kleiner (im Vergleich zu P25 NP) NP-Bodensatz (s. *Abbildung 5.39*). Für die Charakterisierung wurde die Probe (Polymer und NP-Bodensatz) gemörsert und gut mit einander vermischt.



Abbildung 5.39: $\text{TiO}_2(\text{T805})$ -DVB-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: Toluol (links) und 2-Ethyl-1-Butanol (rechts).

P13 hat eine kleinere spezifische BET-Oberfläche von 346 m²/g, dagegen ist das entstandene Nanokomposit auf den ersten Blick (s. *Abbildung 5.39*) homogen. Der NP-Anteil war in etwa gleich und lag bei 5-6 %. Diese Ergebnisse sind in der *Tabelle 5.24* zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt.

Tabelle 5.24: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO₂(T805)-DVB(100 %)-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m ² /g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
P 11	Toluol	510	0,661	5
P 13	2-Ethyl-1-Butanol	346	0,515	6

In der *Abbildung 5.40* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokompositen zusammengefasst. Diese bestätigen die poröse Struktur der entstandenen Komposite.

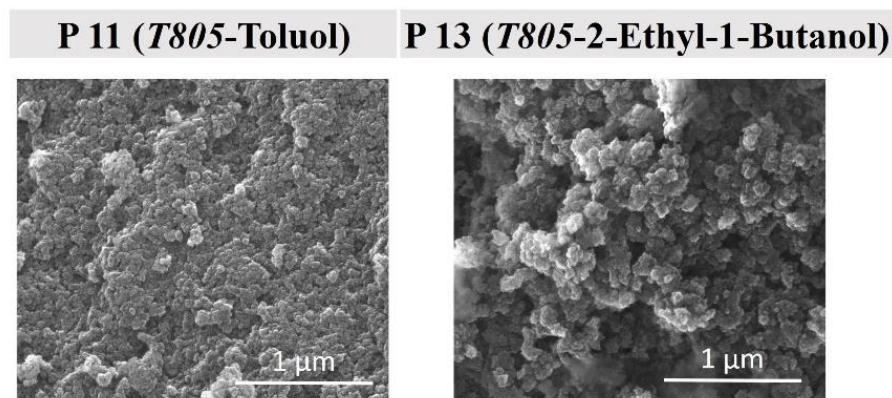


Abbildung 5.40: REM-Aufnahmen für TiO₂(T805)-DVB-Komposite der Monolith Synthese.

5.4.2.4 Charakterisierung der TiO₂(T 805)-DVB/PS-Komposite

In der zweiten Vergleichsreihe (P25 vs. T805) wurden erneut Toluol und 2-Ethyl-1-Butanol als Porogen zur Erzeugung poröser Nanokomposite verwendet. Als Monomer wurde eine Mischung aus 50 % Divinylbenzol (DVB) und 50 % Styrol (S) eingesetzt. Zu Beginn der Synthese wurden die TiO₂ T805 Nanopartikel im jeweiligen Porogen unter gleichen Dispergierbedingungen dispergiert. Es wurden die gleichen TiO₂-Nanopartikel-Porogen-Dispersionen verwendet, wie im Kapitel 5.4.2.3 beschrieben. Die Ergebnisse dieser DLS-Messung sind in der *Abbildung 5.38* dargestellt.

Tabelle 5.25: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO₂(T805)-DVB/PS(50 %/50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m ² /g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
P 12	Toluol	1	0,006	3
P 14	2-Ethyl-1-Butanol	114	0,336	1

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Diese Ergebnisse (außer den REM-Aufnahmen) sind in der *Tabelle 5.25*

zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt. Anders als bei den T805-NP-DVB-Kompositen haben mit DVB/S-Mischung entstandene Nanokomposite insgesamt deutlich kleinere BET-Oberflächen. Dieses Verhalten zeigten bereits P25-NP-DVB/S-Komposite (s. Kapitel 5.4.2.2). Die BET-Oberfläche mit Toluol als Porogen hat sich im Vergleich zu DVB-Komposite von $510 \text{ m}^2/\text{g}$ auf rund $1 \text{ m}^2/\text{g}$ gemindert. Auch die BET-Oberfläche mit 2-Ethyl-1-Butanol als Porogen ist von $346 \text{ m}^2/\text{g}$ auf rund $114 \text{ m}^2/\text{g}$ gesunken. Der mittels TGA bestimmter NP-Anteil ist deutlich kleiner geworden und lag bei 1-3 %. Das bedeutet, dass bei der P14 der theoretische NP-Anteil mit dem experimentell bestimmten übereinstimmt. Dies bestätigt wiederum die homogene Verteilung der NP im Polymer (s. *Abbildung 5.41*).



Abbildung 5.41: $\text{TiO}_2(\text{T805})\text{-DVB/PS}$ -Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: Toluol (links) und 2-Ethyl-1-Butanol (rechts).

In der *Abbildung 5.42* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokomposite zusammengefasst. Dabei wird ersichtlich, dass die P14-Probe im Vergleich zu P12 eine charakteristische poröse Struktur aufweist.

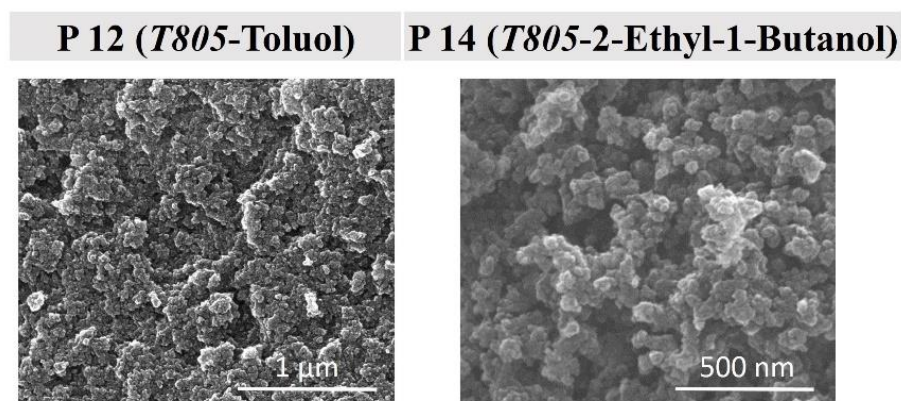


Abbildung 5.42: REM-Aufnahmen für $\text{TiO}_2(\text{T805})\text{-DVB/PS}$ -Komposite der Monolith Synthese.

5.4.3 Auswahl der Lösungsmittelgemische als Porogen

Die $\text{TiO}_2(\text{P25})$ Nanopartikel lassen sich optimal in polaren Lösungsmittel dispergieren (z.B. Methanol und 2-Butanol), allerdings liefern diese Lösungsmittel während der Monolith

Synthese relativ kleine bis gar keine spezifische BET-Oberflächen (s. *Tabelle 5.22* und *5.23*). Die größten BET-Oberflächen konnten in Acetonitril, Toluol und *n*-Hexan (s. *Tabelle 5.22*) erzielt werden. Dagegen lassen sich die TiO₂(P25) Nanopartikel in diesen Lösungsmittel schlecht dispergieren und sedimentieren während der Monolith Synthese, so dass ein Bodensatz entsteht (s. *Abbildung 5.35*).

Tabelle 5.26: HSP von TiO₂ (P25), TiO₂(T805) und DVB

Substanz	δ_D [MPa ^{0.5}]	δ_P [MPa ^{0.5}]	δ_H [MPa ^{0.5}]
DVB (Isomerengemisch)	18,2	1,6	4,8
Styrol	18,6	1,0	4,1
TiO ₂ P25 (1. Versuchsreihe)	19,1	17,6	24,3
TiO ₂ P25 (2. Versuchsreihe)	15,7	12,5	26,2
TiO ₂ T805 (1. Versuchsreihe)	14,4	11,0	4,7
TiO ₂ T805 (2. Versuchsreihe)	16,0	3,9	11,0

Aus diesem Grund sollten als Porogen Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Dabei sollte ein Lösungsmittel die Stabilität der TiO₂-NP-Dispersion während der Synthese leisten während das andere Lösungsmittel für die Porosität des Nanokomposites verantwortlich ist. Ein solches Lösungsmittelgemisch kann durch Betrachtung der Hansen-Parameter von den verwendeten Titandioxid-Nanopartikel als auch von den genutzten Monomeren ausgesucht werden.

Tabelle 5.26 zeigt die Hansen-Parameter von den TiO₂ (P25) und TiO₂ (T805) Nanopartikel, die im *Kapitel 5.1* ermittelt wurden. Außerdem sind die HSP vom Divinylbenzol (Isomerengemisch) aufgeführt. Die HSP-Werte für Styrol und *para* und *meta* Divinylbenzol konnten der *HSPiP*-Software entnommen werden. Um den HSP-Wert für das Isomerengemisch zu erhalten, wurde aus diesen Werten der Mittelwert gebildet.

Für die TiO₂(T805) Nanopartikel und Divinylbenzol (DVB) wurden die HSP-Werte in das *Lösungsmittel Optimizer* des *HSPiP* Programms (s. *Kapitel 4.2.3.1.*) eingetragen und Lösungsmittel nach den jeweiligen *RED*-Werten sortiert. Aus dieser durch *Lösungsmittel Optimizer* erstellten Liste wurde jeweils ein Lösungsmittel für die TiO₂(T805) Nanopartikel und Divinylbenzol (DVB) bzw. Styrol (S) mit möglichst kleinem *RED*-Wert ausgewählt und deren Lösungsmittelgemisch als Porogen getestet (s. *Tabelle 5.27*).

Tabelle 5.27: HSP und RED des ausgewählten Porogens für T805 NP (bzgl. der ersten Versuchsreihe (grau) und der zweiten Versuchsreihe (weiß), vgl. Tab. 5.26).

Porogen	δ_D [MPa ^{0.5}]	δ_P [MPa ^{0.5}]	δ_H [MPa ^{0.5}]	RED T805	RED DVB	RED S
50 % 2-Butanol 50 % Toluol	16,9	3,6	8,3	1,30	0,48	0,60
50 % 2-Butanol 50 % Toluol	16,9	3,6	8,3	1,42	0,48	0,60

Das Gemisch aus 50 % 2-Butanol und 50 % Toluol wurde verwendet, da deren RED-Wert für die Monomere unter eins liegt. Außerdem blieb die $\text{TiO}_2(\text{T805})$ -Dispersion in diesem Medium über die ersten Stunden stabil.

Für die $\text{TiO}_2(\text{P25})$ Nanopartikel konnte kein Lösungsmittelgemisch mit einem RED-Wert kleiner 1,3 ermittelt werden, da die $\text{TiO}_2(\text{P25})$ Nanopartikel und DVB bzw. Styrol sehr unterschiedliche HSP haben. Aus diesem Grund wurde in einem Diagramm die spezifische BET-Oberfläche gegen die Summe der Hansen-Parameter des jeweils getesteten Lösungsmittels eingetragen (s. *Abbildung 5.43*). Aus diesem Diagramm wird ersichtlich, dass die Lösungsmittel mit der HSP-Summe kleiner als ca. $30 \text{ MPa}^{0,5}$ (Ausnahme: DMF) Nanokomposite mit einer relativ großen BET-Oberfläche ergeben.

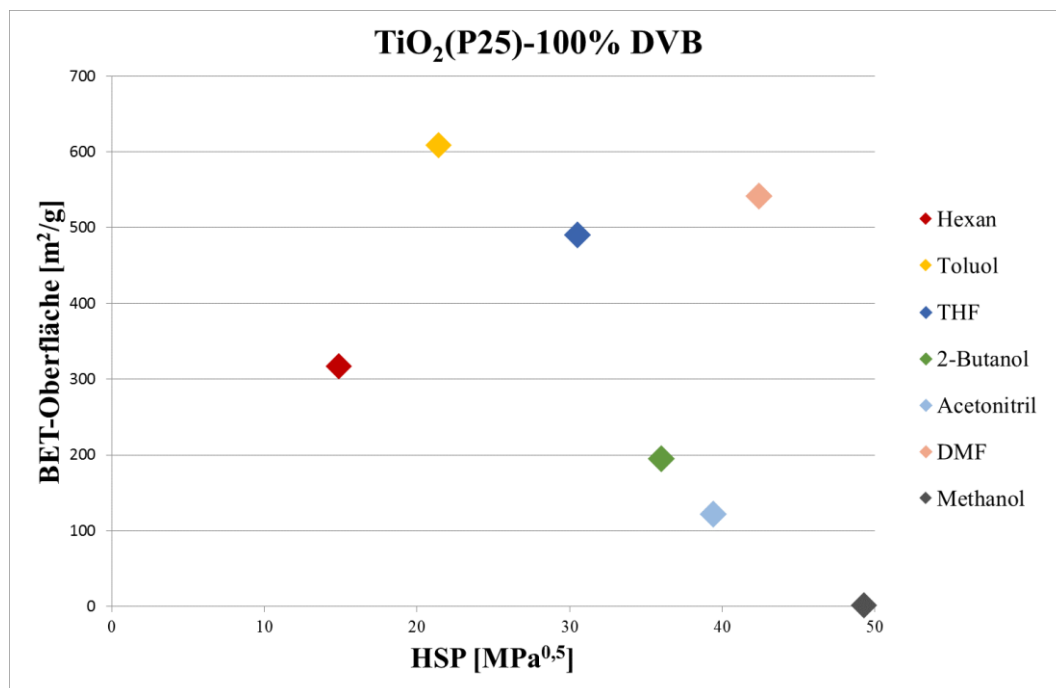


Abbildung 5.43: BET-Oberfläche gegen die Summe der Hansen-Parameter für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB-Komposite.

In einem anderen Diagramm wurde die mittlere Nanopartikelgröße im jeweils getesteten Lösungsmittel nach dem Dispergieren gegen die Hansen-Parameter-Summe des gleichen Lösungsmittels eingetragen (s. *Abbildung 5.44*). Daraus ergibt sich, dass die Lösungsmittel mit einer HSP-Summe größer als ca. $35 \text{ MPa}^{0,5}$ (Ausnahme: Acetonitril), innerhalb der hier getesteten Lösungsmittel eine relativ kleine Partikelgrößenverteilung ergeben.

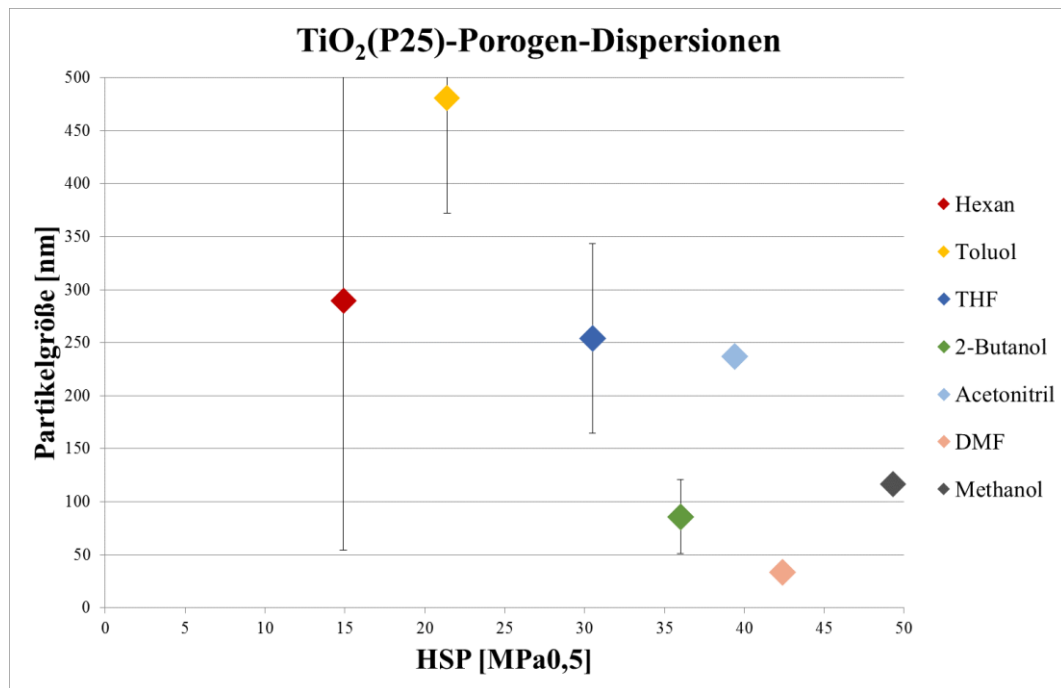


Abbildung 5.44: Nanopartikelgröße gegen die Summe der Hansen-Parameter für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -Porogen-Dispersionen.

Aus diesen Diagrammen wird ersichtlich, dass ein Lösungsmittelgemisch eine HSP-Summe von ca. $30 \text{ MPa}^{0,5}$ benötigt, um beide Kriterien (Stabilität der NP-Dispersion und Porenbildnereigenschaften) zu erfüllen. In der *Tabelle 5.30* sind die ausgewählten Lösungsmittelgemische zusammengefasst. 2-Butanol, 2-Propanol und DMAc wurden ausgewählt, weil mit diesen Lösungsmittel für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ Nanopartikel beim Dispergieren sehr geringe mittlere Partikelgrößen erzielt wurden (s. Kapitel 5.1). Toluol wurde verwendet, da es in Bezug auf die unpolaren Monomere Styrol und Divinylbenzol sehr große Ähnlichkeiten bei der Betrachtung der HSP und ein RED-Wert < 1 aufweist. Außerdem haben die Lösungsmittelgemische eine HSP-Summe, die bei ca. $30 \text{ MPa}^{0,5}$ liegt (s. *Tabelle 5.28*).

Tabelle 5.28: HSP und RED des ausgewählten Porogens für P25 NP (bzgl. der ersten Versuchsreihe (grau) und der zweiten Versuchsreihe (weiß), vgl. Tab. 5.26).

Porogen	δ_D [MPa ^{0,5}]	δ_P [MPa ^{0,5}]	δ_H [MPa ^{0,5}]	HSP Summe	RED P25	RED DVB	RED S
50 % 2-Butanol 50 % Toluol	16,9	3,6	8,3	28,8	1,39	0,48	0,60
50 % 2-Butanol 50 % Toluol	16,9	3,6	8,3	28,8	1,50	0,48	0,60
50 % 2-Propanol 50 % Toluol	16,9	3,8	9,2	29,9	1,34	0,56	0,67
50 % 2-Propanol 50 % Toluol	16,9	3,8	9,2	29,9	1,44	0,56	0,67
50 % DMAc 50 % Toluol	17,4	6,5	5,7	29,6	1,41	0,52	0,62
50 % DMAc 50 % Toluol	17,4	6,5	5,7	29,6	1,61	0,52	0,62

Aus der *Tabelle 5.28* wird ersichtlich, dass die mittlere Nanopartikelgrößen in der folgenden Reihenfolge: 2-Propanol-Toluol (1,34-1,44), 2-Butanol-Toluol (1,39-1,50) und DMAc-Toluol (1,41-1,61) zunehmen sollte. Die spezifische BET-Oberfläche sollte theoretisch in der folgenden Reihenfolge: 2-Butanol-Toluol (0,48), DMAc-Toluol (0,52) und 2-Propanol-Toluol (0,56) steigen.

Vor Beginn der Monolith Synthese wurden für die Lösungsmittelgemische mit Hilfe eines Refraktometers (s. Abschnitt 4.1.3.2) die Brechungsindices bei 25 °C und die Viskositäten bei 20 °C und 25 °C mit einem Rotationsrheometer (s. Abschnitt 4.1.3.3) bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind im *Anhang* dieser Arbeit zusammengefasst. Die Brechungsindices sind für Gemische aus 2-Butanol bzw. 2-Propanol mit Toluol annähernd gleich und liegen bei 1,44. Der Brechungsindex für das DMAc-Toluol-Gemisch ist etwas größer mit ca. 1,47. Die ermittelten Messwerte für die dynamische Viskosität liegen für das 2-Butanol-Toluol-Gemisch zwischen 0,54-0,64 cP, für das 2-Propanol-Toluol-Gemisch zwischen 0,68-0,79 cP und für das DMAc-Toluol-Gemisch zwischen 0,64-0,66 cP.

5.4.3.1 Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB-Komposite

Als nächstens sollten die Lösungsmittelgemische als Porogen getestet werden. Zunächst wurden zwei Lösungsmittelgemische 50 % 2-Butanol 50 % Toluol und 50 % 2-Propanol 50 % Toluol, als Porogen für die Synthese poröser Nanokomposite verwendet. Diese wurden im Kapitel 5.4.3 ermittelt. Als Monomer wurde DVB eingesetzt.

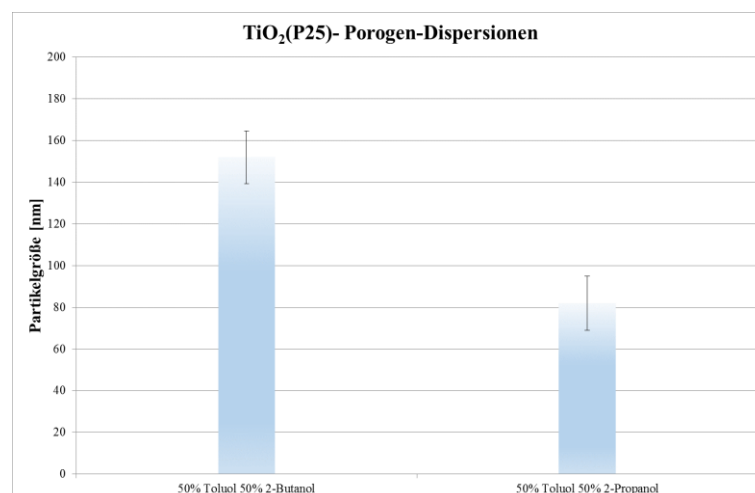


Abbildung 5.45: DLS-Ergebnisse der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -Porogen-Dispersionen.

Zu Beginn der Synthese wurden die TiO_2 P25 Nanopartikel im jeweiligen Porogen unter gleichen Dispergierbedingungen dispergiert (s. Kapitel 4.1.2). Danach wurde die DLS der TiO_2 -Nanopartikel-Porogen-Dispersionen gemessen. Die *Abbildung 5.45* zeigt die

Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse. Die mittlere Partikelgröße für das 2-Butanol-Toluol-Gemisch lag bei 152 ± 13 nm und fürs 2-Propanol-Toluol-Gemisch bei 82 ± 13 nm.

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Die Ergebnisse der BET- und TG-Untersuchung sind in der *Tabelle 5.29* zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt.

Tabelle 5.29: Zusammenfassung der Ergebnisse für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB(100 %)-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m^2/g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
P1	50 % 2-Butanol / 50 % Toluol	476	0,885	5
P15	50 % 2-Propanol / 50 % Toluol	464	0,768	4

Beide Proben zeigen in etwa gleiche Messergebnisse. Die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen sind bei P1 mit $476 \text{ m}^2/\text{g}$ und $0,9 \text{ ml/g}$ geringfügig größer als bei P15 mit $464 \text{ m}^2/\text{g}$ und $0,8 \text{ ml/g}$. Der mittels TGA bestimmte NP-Anteil liegt zwischen 4 % (P15) und 5 % (P1) und ist deutlich größer als angenommen. Dies liegt an der Heterogenität der Probe (s. *Abbildung 5.46*), obwohl diese für die Charakterisierung gemörsert und gutvermischt wurde. P25 NP blieben nach der Zugabe des DVB in der jeweiligen Dispersion nicht stabil und somit sedimentierten diese, so dass sich nach der Synthese ein Bodensatz bildet.



Abbildung 5.46: $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: 2-Butanol-Toluol (links) und 2-Propanol-Toluol (rechts).

In der *Abbildung 5.47* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokompositen zusammengefasst. Auf beiden Aufnahmen ist eine poröse Polymerstruktur mit einigen NP-Agglomeraten an der Oberfläche zu sehen.

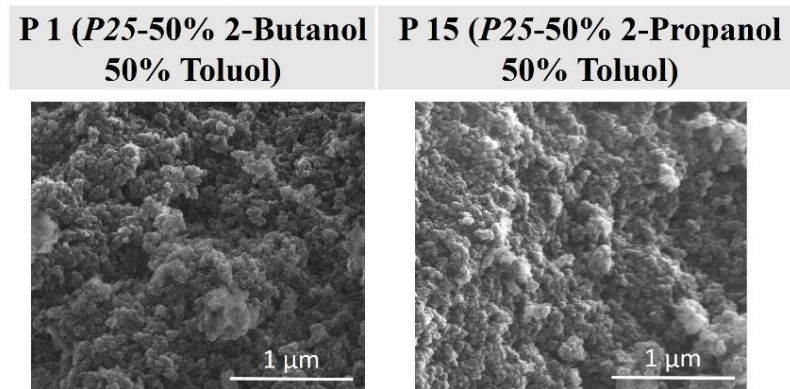


Abbildung 5.47: REM-Aufnahmen für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB-Komposite der Monolith Synthese.

5.4.3.2 Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/PS-Komposite

Für die zweite Vergleichsreihe (DVB vs. DVB/S) wurden erneut 50 % 2-Butanol 50 % Toluol und 50 % 2-Propanol 50 % Toluol als Porogen verwendet. Als Monomer wurde eine Mischung aus 50 % Divinylbenzol (DVB) und 50 % Styrol (S) eingesetzt. Zu Beginn der Synthese wurden die TiO_2 P25 Nanopartikel im jeweiligen Porogen unter gleichen Dispergierbedingungen dispergiert. Es wurden die gleiche TiO_2 -Nanopartikel-Porogen-Dispersionen, wie im Kapitel 5.4.3.1 verwendet. Die Ergebnisse dieser DLS-Messung sind in der *Abbildung 5.45* dargestellt.

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Diese Ergebnisse (außer den REM-Aufnahmen) sind in der *Tabelle 5.30* zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt.

Tabelle 5.30: Zusammenfassung der Ergebnisse für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/PS(50 %/50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m^2/g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
P2	50 % 2-Butanol / 50 % Toluol	143	0,475	3
P16	50 % 2-Propanol / 50 % Toluol	153	0,591	4

Auch hier (s. Kapitel 5.4.3.1) zeigten beide Proben in etwa gleiche Messergebnisse. Die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen waren bei P16 mit $153 \text{ m}^2/\text{g}$ und $0,6 \text{ ml/g}$ geringfügig größer als bei P2 mit $143 \text{ m}^2/\text{g}$ und $0,6 \text{ ml/g}$. Der mittels TGA bestimmte NP-Anteil lag zwischen 3 % (P2) und 4 % (P16) und ist deutlich größer als angenommen. Dies liegt an der Heterogenität der Probe (s. *Abbildung 5.48*). P25 NP blieben nach der Zugabe der Monomere in der jeweiligen Dispersion nicht stabil und somit sedimentierten diese, so dass nach der Synthese ein Bodensatz entstand. P16 zeigt im Vergleich zu P2 einen weniger ausgebildeten Bodensatz. Das bedeutet, dass hier die NP länger in der Dispersion stabil blieben.



Abbildung 5.48: $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/S-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: 2-Butanol-Toluol (links) und 2-Propanol-Toluol (rechts).

In der *Abbildung 5.49* sind die REM-Aufnahmen von den erhaltenen Nanokomposite zusammengefasst. Es ist eine verhältnismäßig poröse Polymerstruktur zu erkennen. Dabei sind die NP auf den Aufnahmen nicht zu erkennen.

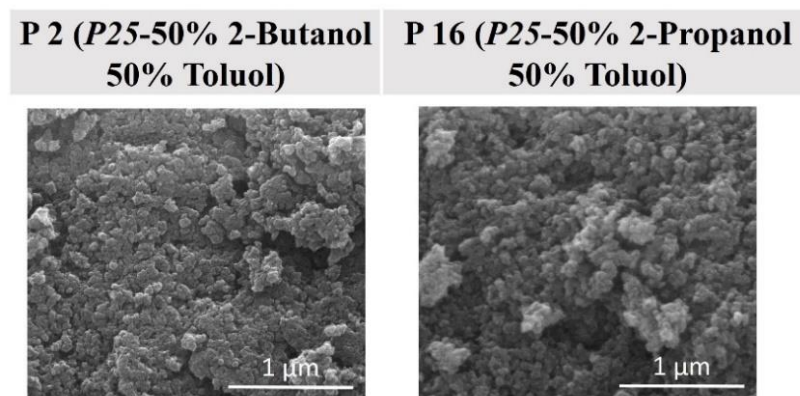


Abbildung 5.49: REM-Aufnahmen für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/PS-Komposite der Monolith Synthese.

5.4.3.3 Charakterisierung der $\text{TiO}_2(\text{T 805})$ -DVB-Komposite

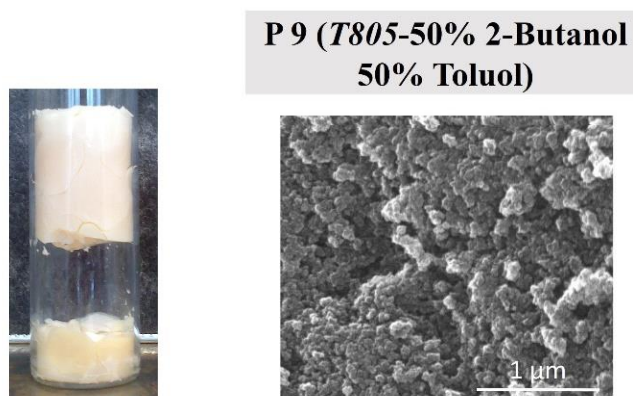
Im Anschluss wurde das Lösungsmittelgemisch aus 50 % 2-Butanol und 50 % Toluol als Porogen für die Synthese des porösen Nanokomposites mit T805 NP verwendet. Als Monomer wurde DVB eingesetzt. Zu Beginn der Synthese wurden die TiO_2 T805 Nanopartikel im Porogen unter gleichen Dispergierbedingungen dispergiert. Danach wurde die DLS von TiO_2 -Nanopartikel-Porogen-Dispersion gemessen. Die mittlere Partikelgröße für T805 NP im 2-Butanol-Toluol-Gemisch lag bei 202 ± 51 nm. Die relativ große Standardabweichung könnte auf die Instabilität der Dispersion deuten, jedoch blieb die Dispersion visuell innerhalb der ersten Stunde stabil.

Das erhaltene Nanokomposit wurde mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Die Ergebnisse der BET- und TG-Untersuchung sind in der *Tabelle 5.31* zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt.

Tabelle 5.31: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO₂(T805)-DVB(100 %)-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m ² /g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
P9	50 % 2-Butanol / 50 % Toluol	488	0,933	6

P9 zeigte mit 488 m²/g eine sehr große BET-Oberfläche. Das Porenvolumen lag bei 0,9 ml/g und der NP-Anteil im Polymer bei 6 %. Visuell sah das Nanokomposit einheitlich aus, das heißt, dass sich kein Bodensatz aus NP während der Synthese gebildet hat (s. *Abbildung 5.50*).

**Abbildung 5.50: Fotoaufnahme der P9 Probe (links) und REM-Aufnahme (rechts).**

In der *Abbildung 5.50* ist die REM-Aufnahme von der P9 Probe zu sehen. Es entstand ein poröses Polymer. NP sind auf diesem Bild nicht zu erkennen.

5.4.3.4 Charakterisierung der TiO₂(T 805)-DVB/PS-Komposite

In der zweiten T805 NP Vergleichsreihe wurde die Zusammensetzung des Monomers auf 50 % DVB und 50 % S geändert und mit dem Lösungsmittelgemisch aus 50 % 2-Butanol und 50 % Toluol als Porogen das poröse Nanokomposit hergestellt. Zu Beginn der Synthese wurden die TiO₂ T805 Nanopartikel im Porogen unter gleichen Dispergierbedingungen dispergiert (s. Kapitel 4.1.2). Es wurde die gleiche TiO₂-Nanopartikel-Porogen-Dispersion, wie im Kapitel 5.4.3.3 verwendet. Dabei lag die mittlere Partikelgröße für T805 NP im 2-Butanol-Toluol-Gemisch bei 202±51 nm.

Tabelle 5.32: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO₂(T805)-DVB/PS(50 %/50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m ² /g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
P10	50 % 2-Butanol / 50 % Toluol	171	0,609	3

Das erhaltene Nanokomposit wurde mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Diese Ergebnisse (außer den REM-Aufnahmen) sind in der *Tabelle 5.32* zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt. P10 zeigte mit 171 m²/g im Vergleich zu P9 eine deutlich kleinere spezifische BET-

Oberfläche. Das Porenvolumen lag bei 0,6 ml/g und der NP-Anteil im Polymer bei 3 %. Visuell sah das Nanokomposit einheitlich aus, das heißt, es hat sich kein Bodensatz aus NP während der Synthese gebildet (s. *Abbildung 5.51*).

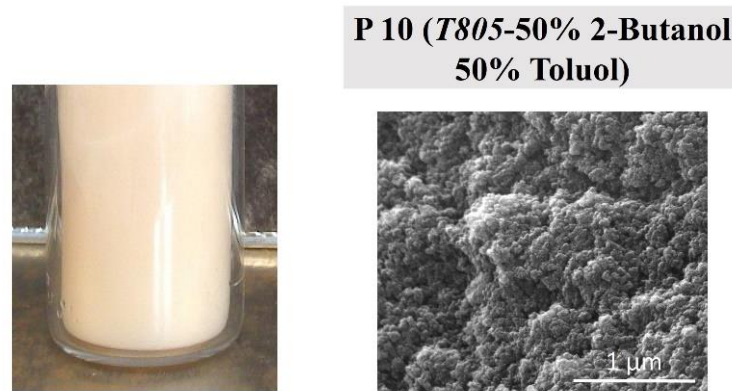


Abbildung 5.51: Fotoaufnahme der P 10 Probe (links) und REM-Aufnahme (rechts).

In der *Abbildung 5.51* ist die REM-Aufnahme von der P 10 Probe zu sehen. Es entstand ein vergleichsweise poröses Polymer. NP sind auf diesem Bild nicht zu erkennen.

5.4.4 Einsatz der VBS während der Monolith Synthese für die Stabilisierung von $\text{TiO}_2(\text{P25})$ Nanopartikel

Zuletzt wurde die Vinylbenzoesäure (VBS) als Comonomer eingesetzt, um die $\text{TiO}_2(\text{P25})$ NP während der Monolith Synthese zusätzlich zu stabilisieren und die Sedimentation zu verhindern.

Für die Herstellung poröser Nanokomposite wurden zwei Lösungsmittelgemische: 50 % 2-Propanol 50 % Toluol und 50 % *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) 50 % Toluol als Porogen verwendet. Als Monomer wurde eine Mischung aus 50 % DVB und 50 % VBS eingesetzt.

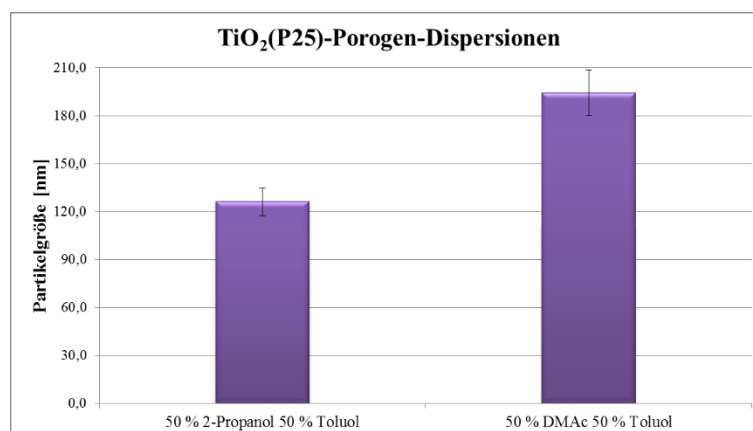


Abbildung 5.52: DLS-Ergebnisse der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -Porogen-Dispersionen.

Zu Beginn der Synthese wurden die TiO_2 P25 Nanopartikel im Porogen unter gleichen Dispergierbedingungen dispergiert. Danach wurde die DLS von TiO_2 -Nanopartikel-Porogen-

Dispersionen gemessen. Die *Abbildung 5.52* zeigt die Zusammenfassung dieser DLS-Ergebnisse. P25 NP hatten in dem Gemisch aus 2-Propanol und Toluol mit 126 ± 9 nm eine etwas kleinere mittlere Partikelgröße als in dem DMAc-Toluol-Gemisch mit 194 ± 14 nm.

Die erhaltenen Nanokomposite wurden mit REM, TGA und Messung der BET-Isotherme untersucht. Diese Ergebnisse der BET- und TG-Untersuchung sind in der *Tabelle 5.33* zusammengefasst. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung sind im *Anhang* dieser Arbeit dargestellt.

Tabelle 5.33: Zusammenfassung der Ergebnisse für $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/VBS(50 %/50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Porogen	BET [m^2/g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
P19	50 % 2-Propanol / 50 % Toluol	55	0,088	4
P26	50 % DMAc / 50 % Toluol	0	0	5

Die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen der P19 Probe sind mit $55 \text{ m}^2/\text{g}$ und $0,1 \text{ ml/g}$ im Vergleich zu den Nanokomposite aus DVB sehr klein. Bei P26 konnten die BET-Oberfläche und das Porenvolumen (trotz mehrerer Messversuche) nicht ermittelt werden. Der mittels TGA bestimmte NP-Anteil liegt zwischen 4 % (P19) und 5 % (P26) und ist deutlich größer als angenommen. Visuell blieben diese Proben stabil (s. *Abbildung 5.53*).



Abbildung 5.53: $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/VBS-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: 2-Propanol-Toluol (links) und DMAc-Toluol (rechts).

Das sind die einzigen Proben innerhalb der gesamten Versuchsreihe, die homogene P25 Nanokomposite lieferten. Allerdings besitzen diese eine sehr kleine (P19) bzw. gar keine (P26) BET-Oberfläche.

In der *Abbildung 5.54* sind die REM-Aufnahmen der erhaltenen Nanokomposite zusammengefasst. Die Bilder zeigen vergleichsweise glatte Polymerfilme.

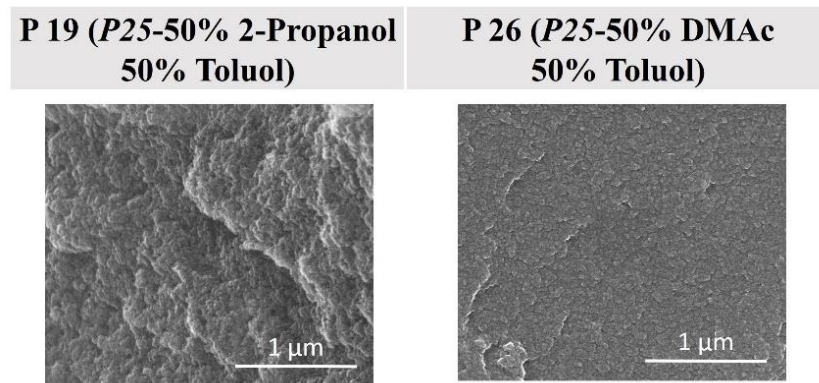


Abbildung 5.54: REM-Aufnahmen der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/VBS-Komposite der Monolith Synthese.

5.5 Pyrolyse

Die Ziele der Pyrolyse waren: hoher Kohlenstoffgehalt, Erhalt der Porenstruktur der Vorstufen (ggf. Erhöhung Anteil Mikroporen) und hohe Ausbeute an kohlehaltigen Feststoffen. Es wurden insgesamt Proben aus drei unterschiedlichen Synthesen: Imprägnierung von Mikropartikeln mit NP, Pickering Emulsionspolymerisation und Monolith Synthese pyrolysiert und untereinander verglichen. Außerdem wurden Versuche ohne und mit dem Zusatz der rauchenden Schwefelsäure durchgeführt. Dabei soll das Oleum während der Pyrolyse das Edukt sulfonieren und somit die Ausbeute an dem kohlenstoffhaltigen Produkt sowie die spezifische BET-Oberfläche steigern.

5.5.1 Pyrolyse mit $\text{TiO}_2(\text{P25})$ imprägnierten porösen Polymeren

Als Erstes wurden die Proben aus der Imprägnierung mit NP pyrolysiert. Es wurden mehrere Experimente unter den o. g. Pyrolysebedingungen (s. Abschnitt 4.3) durchgeführt. Dabei wurde die Auswirkung der Anwesenheit der Nanopartikel bzw. der rauchenden Schwefelsäure auf das entstandene Kohlenstoff-basierte Nanokomposit untersucht.

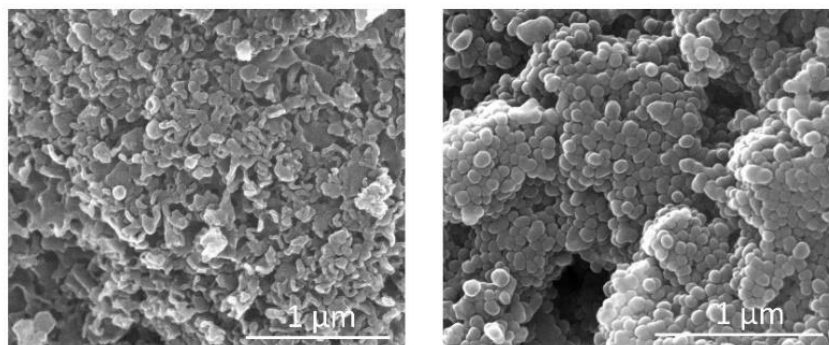
5.5.1.1 Pyrolyse des Polymers *UG 10*

Zuerst wurde das reine Polymer (*UG 10*) ohne Oleum-Zusatz (*UG 10_P*), danach mit Oleum-Zusatz (*UG 10_P+Oleum*) pyrolysiert. Es sollte dabei untersucht werden, welche Auswirkungen Oleum-Zusatz auf die Ausbeute bzw. Qualität des entstandenen Produktes hat. Das Verhältnis vom Nanokomposit zu Oleum betrug 5:1 (Gew. %).

Tabelle 5.34: Analysenergebnisse der Proben: UG 10 (vor der Pyrolyse), UG 10_P (nach der Pyrolyse) und UG 10_P+Oleum (nach der Pyrolyse).

Methode	UG 10		UG 10_P		UG 10_P + Oleum	
Ausbeute [%]			37		29	
EA (S) [%]	1		2		2	
EA (C) [%]	84		83		85	
BET [m ² /g]	139		2		75	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,240		0,012		0,136	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,029	12	0,003	23	0,008	6
6-12	0,036	15	0,003	23	0,015	11
12-20	0,034	14	0,001	12	0,018	13
20-80	0,141	59	0,005	42	0,095	70

Die karbonisierten TiO_2 -Polystrol-Komposite wurden mit REM, EA und BET charakterisiert. In der *Tabelle 5.34* sind die Ausbeuten und die Ergebnisse der EA sowie der BET-Untersuchung zusammengefasst. Nach der Pyrolyse sank nicht nur die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen, sondern auch die Ausbeute an dem gewünschten Produkt. Es ist interessant, dass durch die Oleum-Zugabe eine kleinere Ausbeute (29 %) erzielt wurde, als ohne (37 %). Allerdings ist die spezifische BET-Oberfläche mit Oleum ($75 \text{ m}^2/\text{g}$) deutlich größer als ohne ($2 \text{ m}^2/\text{g}$), jedoch fast um die Hälfte kleiner als im Ausgangsstoff ($139 \text{ m}^2/\text{g}$). Der Kohlenstoffanteil ist in etwa gleich geblieben und lag bei 83-85 %. Durch die Pyrolyse ohne Oleum verdoppelt sich der Anteil an den Mikroporen von 12 % auf 23 %. Umgekehrt halbiert sich der Anteil an den Mikroporen (6 %) durch die Pyrolyse mit Oleum. Die EA zeigte, dass der Schwefel-Anteil im Komposit sich nach der Pyrolyse verdoppelt hat und bei beiden Proben bei ca. 2 % lag.

**Abbildung 5.55: REM-Aufnahmen der Proben: UG 10_P (rechts) und UG 10_P+Oleum (links).**

Die *Abbildung 5.55* zeigt die entsprechenden REM-Aufnahmen. Dabei zeigt die *UG 10_P+Oleum* Probe tiefwirkender Poren, als die *UG 10_P* Probe, dies wiederum bestätigt das Ergebnis der BET-Messung.

5.5.1.2 Pyrolyse des TiO₂-PS-Komposites *UG 10_TiO₂* ohne Oleum-Zusatz

Als Nächstens wurde das TiO₂-Polystyrol-Komposit *UG 10_TiO₂* unter den gleichen Pyrolysebedingungen ohne Oleum-Zusatz pyrolysiert. Es sollte dabei untersucht werden, welche Auswirkungen TiO₂ Nanopartikel ausüben auf die Ausbeute bzw. Qualität des entstandenen Produktes.

Tabelle 5.35: Analysenergebnisse der Proben: UG 10_TiO₂ (vor der Pyrolyse) und UG 10_TiO₂_P (nach der Pyrolyse).

Methode	UG 10_TiO2		UG 10_TiO2_P	
Ausbeute [%]	100		14	
TGA (TiO2) [%]	11		22	
EA (TiO2) [%]	10		23	
EA (S) [%]	1		0,3	
EA (C) [%]	82		76	
BET [m ² /g]	173		1	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,350		0,006	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]			
Unter 6	0,037	11	0,001	17
6-12	0,049	14	0,002	33
12-20	0,047	13	0,001	17
20-80	0,217	62	0,002	33

Das karbonisierte TiO₂-Polystyrol-Komposit wurde mit REM, EA, BET und TGA charakterisiert. In der *Tabelle 5.35* sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung zusammengefasst. Die Ausbeute des Kohlenstoff-basierten Nanokomposites betrug nach der Pyrolyse nur 14 %. Dadurch verdoppelte sich der NP-Anteil im Komposit von 10-11 % auf 22-23 %. Durch die Pyrolyse entwich der Schwefel als SO_x aus dem Nanokomposit und somit sank der Schwefel-Anteil von 1 % auf 0,3 %. Auch der Kohlenstoffanteil ist etwas kleiner geworden, dieser sank von 82 % auf 76 %. Das entstandene Produkt wies kaum Poren auf, die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen lagen

bei $1 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $0,01 \text{ ml/g}$. Der Anteil an den Mikroporen stieg um ca. 6 % nach der Pyrolyse und lag somit bei 17 %.

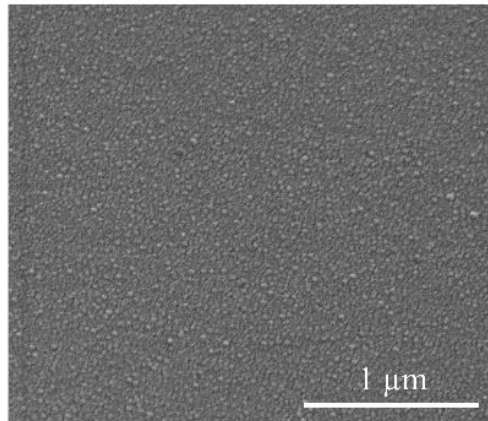


Abbildung 5.56: REM-Aufnahmen des TiO_2 -PS-Komposites UG 10_TiO₂-P.

Die Abbildung 5.56 zeigt die REM-Aufnahme. Dabei ist eine glatte Kohlenstoffmatrix mit gleichmäßig verteilten TiO_2 NP zu sehen.

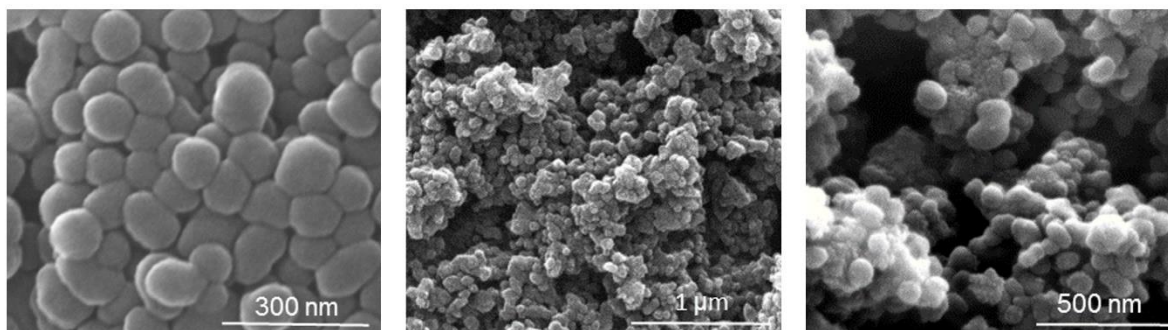
5.5.1.3 Pyrolyse des TiO_2 -PS-Komposites UG 10_TiO₂ mit Oleum-Zusatz

Anschließend wurden die Experimente mit dem TiO_2 -Polystyrol-Komposit UG 10_TiO₂ und der Zugabe der 20 %-igen Dischwefelsäure wiederholt. Dabei war das Verhältnis von Polymer und Oleum für die erste Probe UG 10_O_TiO₂_P 2:1; für zwei weitere Proben UG 10_O_TiO₂_P1 und UG 10_O_TiO₂_P2 wurde dieses auf 1:1 erhöht. Es wurde insgesamt eine Dreifachbestimmung bei den gleichen Pyrolysebedingungen (s. Abschnitt 4.3.) durchgeführt. Die karbonisierten TiO_2 -PS-Kompositen wurden mit REM, EA, BET und TGA charakterisiert. In der Tabelle 5.36 sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung zusammengefasst. Durch die Oleum-Zugabe stieg die Ausbeute von 14 % (UG 10_TiO₂_P) auf 29-45 %. Auch die BET-Oberfläche war deutlich größer, als beim Kohlenstoff-basierten Nanokomposit ohne Oleum-Zugabe (s. Tabelle 5.35). Durch die Erhöhung der Oleum-Konzentration während der Pyrolyse konnten die BET-Oberflächen $> 240 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt werden (UG 10_O_TiO₂_P1 mit $297 \text{ m}^2/\text{g}$ und UG 10_O_TiO₂_P2 mit $242 \text{ m}^2/\text{g}$). Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass die BET-Oberfläche proportional zum S-Anteil (2 %-7 %) steigt. Das Porenvolumen sowie die Porenverteilung im Nanokomposit waren hingegen bei allen drei Proben in etwa gleich. Das Porenvolumen betrug ca. $0,1 \text{ ml/g}$ und der Anteil an den Mikroporen stieg proportional mit der BET-Oberfläche von 6 % auf 9 %. Der TiO_2 -Anteil lag zwischen 13-15 % (TGA) bzw. 10-19 % (EA) und der Kohlenstoffgehalt lag zwischen 74-86 %.

Tabelle 5.36: Analysenergebnisse der Proben: UG 10_O_TiO₂_P, UG 10_O_TiO₂_P1 und UG 10_O_TiO₂_P2.

Methode	UG 10-TiO ₂ -O_P		UG 10-TiO ₂ -O_P1		UG 10-TiO ₂ -O_P2	
Ausbeute [%]	32		29		45	
TGA (TiO ₂) [%]	15		16		13	
EA (TiO ₂) [%]	10		19		11	
EA (S) [%]	2		7		4	
EA (C) [%]	86		74		83	
BET [m ² /g]	75		297		242	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,116		0,112		0,126	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,008	6	0,010	9	0,010	8
6-12	0,012	11	0,013	12	0,015	12
12-20	0,016	14	0,016	14	0,017	14
20-80	0,080	69	0,073	65	0,084	66

Die *Abbildung 5.57* zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Es sind drei Kohlenstoff-basierte Nanokomposite mit einer ähnliche Morphologie bei unterschiedlicher Vergrößerung zu sehen. *UG 10_O_TiO₂_P* besteht aus ca. 100 nm kleinen Partikeln die mit einander vereint sind. *UG 10_O_TiO₂_P1* und *UG 10_O_TiO₂_P2* zeigen deutlich mehr Tiefenwirkung, da sie eine um ein dreifaches größere BET-Oberfläche als *UG 10_O_TiO₂_P* besitzen. *UG 10_O_TiO₂_P* zeigt auch im Vergleich zum Ausgangsmaterial (vgl. *Abbildung 5.18*) weniger Poren. TiO₂ NP sind auf diesen Aufnahmen nicht zu sehen.

**Abbildung 5.57:** REM-Aufnahmen der Proben: UG 10_TiO₂_O_P (links), UG 10_TiO₂_O_P1 (Mitte) und UG 10_TiO₂_O_P2 (rechts).

5.5.2 Pyrolyse der TiO₂-PS-Komposite aus der Pickering Synthese

Als zweites wurden die Proben aus der Pickering Emulsionspolymerisation pyrolysiert. Es wurden insgesamt zwei Versuchsreihen ohne und mit Oleum-Zugabe durchgeführt.

5.5.2.1 Pyrolyse des TiO₂-PS-Komposites *PE 025* ohne Oleum-Zusatz

Zuerst wurde das TiO₂-Polystyrol-Komposit *PE 025* ohne Oleum-Zusatz unter den gleichen Pyrolysebedingungen (s. Abschnitt 4.3.) pyrolysiert. Es sollte erneut der Einfluss der Nanopartikel auf die Ausbeute bzw. die Qualität des Produktes untersucht werden.

Das karbonisierte TiO₂-Polystyrol-Komposit wurde mit REM, EA, BET und TGA charakterisiert. In der *Tabelle 5.37* sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung zusammengefasst.

Tabelle 5.37: Analysenergebnisse der Proben: PE 025 (vor der Pyrolyse) und PE 025_P (nach der Pyrolyse).

Methode	PE 025		PE 025 P	
Ausbeute [%]	96		2	
TGA (TiO ₂) [%]	17		22	
EA (TiO ₂) [%]	14		29	
EA (C) [%]	78		65	
BET [m ² /g]	38		3	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,185		0,008	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]			
Unter 6	0,01	4	0,002	25
6-12	0,01	6	0,002	25
12-20	0,02	12	0,001	13
20-80	0,14	78	0,003	37

Die Ausbeute des Kohlenstoff-basierten Nanokomposites betrug nach der Pyrolyse nur 2 %. Dadurch stieg der NP-Anteil von 14-17 % auf 22-29 % im karbonisierten Komposit an. Der Kohlenstoffgehalt sank von 78 % auf 65 %. Das entstandene Produkt wies kaum Poren auf, die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen lagen bei 3 m²/g bzw. 0,01 ml/g. Der Anteil an den Mikroporen hat sich verfünffacht und stieg somit nach der Pyrolyse von 4 % auf 25 % an.

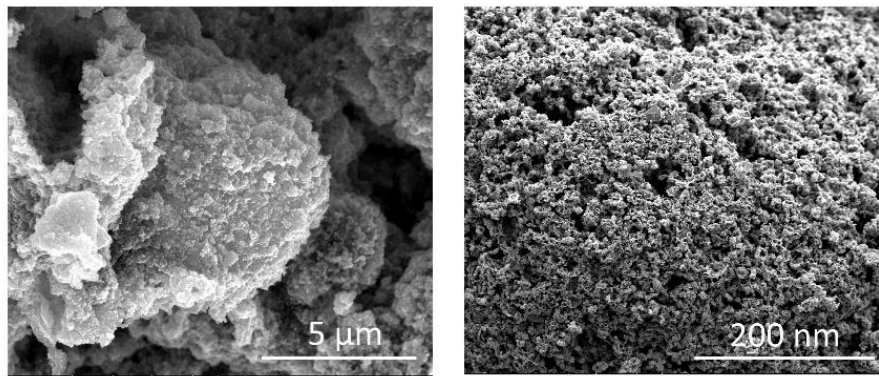


Abbildung 5.58: REM-Aufnahmen des karbonisierten TiO_2 -PS-Komposites PE 025 P.

Die Abbildung 5.58 zeigt die REM-Aufnahme des karbonisierten TiO_2 -PS-Komposites PE 025 P. Obwohl die BET-Oberfläche mit nur $3 \text{ m}^2/\text{g}$ gering ausfällt, zeigt die REM-Aufnahme bei einer 400.000-fachen Vergrößerung (rechts) eine mikroporöse Struktur, dies wiederum stimmt mit den Ergebnissen der Porenverteilung überein. Außerdem ist auf der REM-Aufnahme mit einer 50.000-fachen Vergrößerung (links) der sphärische Charakter des Ausgangskomposites (s. Abbildung 5.31) zuerkennen.

5.5.2.2 Pyrolyse des TiO_2 -PS-Komposites PE 025 mit Oleum-Zusatz

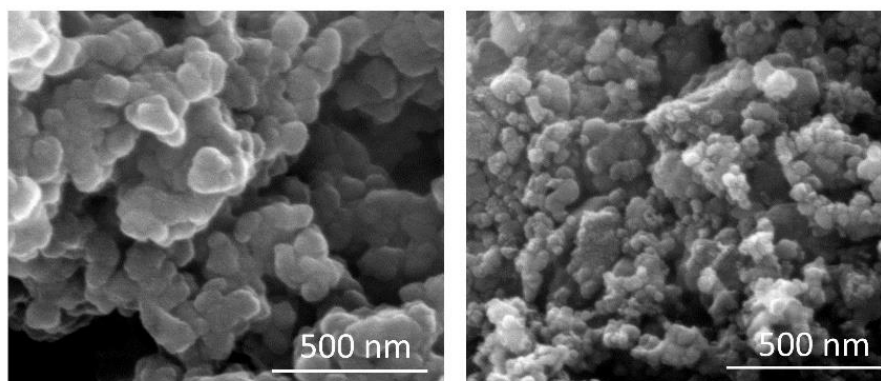
Anschließend wurden die Experimente mit dem TiO_2 -PS-Komposit PE 025 und der Oleum-Zugabe wiederholt. Das Verhältnis vom Polymer und Oleum lag bei 1:1. Es wurde insgesamt eine Doppelbestimmung bei den gleichen Pyrolysebedingungen durchgeführt.

Die karbonisierten TiO_2 -PS-Kompositen wurden mit REM, EA, BET und TGA charakterisiert. In der Tabelle 5.38 sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung zusammengefasst. Beide Proben zeigten, wie erwartet, ähnliche Messergebnisse. Durch die Zugabe der rauchenden Schwefelsäure stieg die Ausbeute an dem Kohlenstoff-basierten Nanokomposit von 2 % (PE 025 P) auf 50 % (PE 025 O_P1) bzw. 66 % (PE 025 O_P2) an, somit stieg der S-Gehalt von 0 % (PE 025 P) auf 3 % (PE 025 O_P2) bzw. 5 % (PE 025 O_P1) ebenfalls an. Auch der TiO_2 -Anteil stieg nach der Pyrolyse an und lag bei 22-30 % (PE 025 O_P1) sowie bei 39-40 % (PE 025 O_P2). Der Kohlenstoff-Anteil sank hingegen nach der Pyrolyse von 78 % auf 57 % bzw. 64 %. Bemerkenswert ist es, dass die BET-Oberfläche durch die Verwendung des Oleums von $3 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $404\text{-}405 \text{ m}^2/\text{g}$ erhöht wurde. Das Porenvolumen lag bei $0,1 \text{ g/ml}$ und es entstanden hauptsächlich Meso- und Makroporen mit einem gesamten Anteil von 82-85 %.

Tabelle 5.38: Analysenergebnisse der Proben: PE 025 O_P1 und PE 025 O_P2.

Methode	PE 025 O_P1		PE 025 O_P2	
Ausbeute [%]	66		50	
TGA (TiO ₂) [%]	22		40	
EA (TiO ₂) [%]	30		39	
EA (S) [%]	5		3	
EA (C) [%]	64		57	
BET [m ² /g]	404		405	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,098		0,095	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]			
Unter 6	0,015	15	0,017	18
6-12	0,017	18	0,017	18
12-20	0,014	14	0,013	13
20-80	0,052	53	0,048	51

Die *Abbildung 5.59* zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Drauf sind zwei poröse Strukturen der Nanokomposite zu erkennen. Die TiO₂ NP konnten anhand dieser Aufnahmen nicht identifiziert werden.

**Abbildung 5.59: REM-Aufnahmen der Proben: PE 025 O_P1 (links) und PE 025 O_P2 (rechts).**

5.5.3 Pyrolyse der TiO₂-Monolithe

Im Anschluss wurden die Proben aus der Monolith Synthese pyrolysiert. Es wurden insgesamt fünf homogene Monolithe: *P25-DVB*, *P25-DVB/PS*, *P25-DVB/VBS*, *T805-DVB* und *T805-DVB/PS* untersucht. Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden Experimente ausschließlich mit der Zugabe der 20 %-igen Dischwefelsäure durchgeführt, da die Ausbeute am karbonisierten Produkt ohne Oleum-Zusatz sehr gering ausfällt (vgl. Kapitel 5.5.1 und 5.5.2).

5.5.3.1 Pyrolyse der TiO₂(P25)-DVB-Komposite mit Oleum-Zusatz

Zuerst wurde das TiO₂(P25)-DVB-Komposit (Porogen: DMF) in einem Verhältnis von 1:1 zum Oleum pyrolysiert. Dieses Nanokomposit wurde für die Pyrolyse gewählt, da die NP-Verteilung im DMF mit 33 nm innerhalb dieser Versuchsreihe am kleinsten war und die Dispersion über 24 h stabil blieb.

Es wurde insgesamt eine Doppelbestimmung bei gleichen Pyrolysebedingungen (s. Abschnitt 4.3.) durchgeführt. Die karbonisierten TiO₂-DVB-Kompositen wurden mit REM, EA, BET und TGA charakterisiert. In der *Tabelle 5.39* sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung zusammengefasst. Die Ausbeute bei *M 027 O_P1* fiel mit 22 % deutlich kleiner aus, als bei *M 027 O_P2* mit 76 %. Der TiO₂-Anteil stieg nach der Pyrolyse bei *M 027 O_P1* auf 10 % an; bei *M 027 O_P2* sank dieser von 7 % auf 5 % laut dem Ergebnis der TGA. Dies ist jedoch nicht möglich, da die TiO₂ NP während der Pyrolyse aus dem Nanokomposit nicht entweichen konnten. Dieses Ergebnis ist daher auf die Heterogenität der Probe (s. Kapitel 5.4.2) zurückzuführen. Der Kohlenstoff-Anteil blieb in etwa gleich und lag nach der Pyrolyse bei 91 %. Durch die Zugabe der rauchenden Schwefelsäure stieg die BET-Oberfläche von 95 m²/g auf 315-385 m²/g an. Das Porenvolumen lag wie zuvor bei 0,1 g/ml und es entstanden hauptsächlich Meso- und Makroporen mit einem gesamten Anteil von 61-64 %.

Tabelle 5.39: Analysenergebnisse der Proben: M 027, M 027 O_P1 und P M 027 O_P2 (LM: DMF).

Methode	M 027		M 027 O_P1		M 027 O_P2	
Ausbeute [%]	99		22		76	
TGA (TiO ₂) [%]	7		10		5	
EA (S) [%]	-		5		3	
EA (C) [%]	89		91		91	
BET [m ² /g]	95		315		385	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,162		0,095		0,153	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,019	12	0,009	9	0,016	11
6-12	0,026	16	0,012	13	0,021	14
12-20	0,024	15	0,014	14	0,022	14
20-80	0,092	57	0,061	64	0,094	61

Die *Abbildung 5.60* zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Diese Aufnahmen zeigen poröse Nanokomposite. Die TiO₂ NP sind dabei nicht zu erkennen.

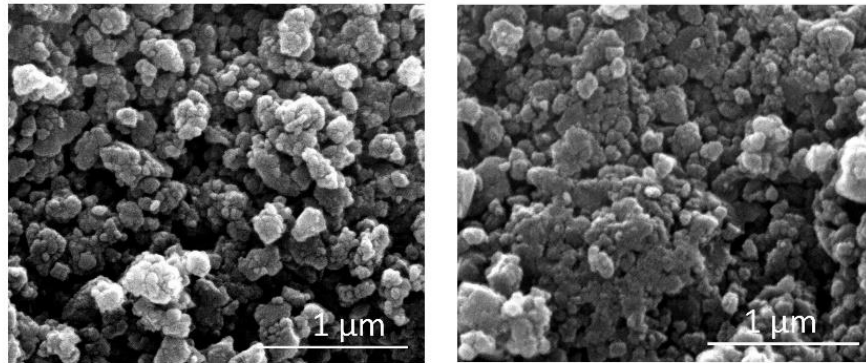


Abbildung 5.60: REM-Aufnahmen der Proben: M 027 O_P1 (links) und M 027 O_P2 (rechts).

5.5.3.2 Pyrolyse der TiO₂(P25)-DVB/PS-Komposite mit Oleum-Zusatz

Danach wurde das TiO₂-DVB/PS-Komposit *M 028* bei gleichen Pyrolysebedingungen mit Oleum-Zusatz (1:1) pyrolysiert. Es wurden insgesamt zwei Experimente (Doppelbestimmung) durchgeführt.

Die karbonisierten TiO₂-DVB/PS-Komposite wurden mit REM, EA, BET und TGA charakterisiert. In der *Tabelle 5.40* sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung zusammengefasst.

Tabelle 5.40: Analysenergebnisse der Proben: M 028, M 028 O_P1 und P M 028 O_P2 (LM: DMF).

Methode	M 028		M 028 O_P1		M 028 O_P2	
Ausbeute [%]	99		76		69	
TGA (TiO ₂) [%]	4		5		4	
EA (S) [%]	-		5		6	
EA (C) [%]	92		92		85	
BET [m ² /g]	61		506		399	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,184		0,097		0,097	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,010	6	0,006	7	0,010	10
6-12	0,016	9	0,002	2	0,010	11
12-20	0,022	12	0,007	8	0,010	10
20-80	0,135	74	0,081	84	0,067	69

Beide Proben zeigten, wie erwartet ähnliche Messergebnisse. Die Ausnahme stellt nur die BET-Oberfläche dar, obwohl diese insgesamt anstieg ($M\ 028 = 61\ \text{m}^2/\text{g}$), zeigte $M\ 028\ O_P2$ mit $399\ \text{m}^2/\text{g}$ eine etwas kleinere BET-Oberfläche, als $M\ 028\ O_P1$ mit $506\ \text{m}^2/\text{g}$. Durch die Zugabe von der rauchenden Schwefelsäure stieg auch die Ausbeute an dem Kohlenstoff-basierten Nanokomposit auf 69 % ($M\ 028\ O_P2$) bzw. 76 % ($M\ 028\ O_P1$) an, somit stieg auch der S-Gehalt von 0 % ($M\ 028$) auf 5-6 % an. Der TiO_2 -Anteil sowie Kohlenstoff-Gehalt blieben nach der Pyrolyse unverändert und lagen bei 4-5 % und 92 % (Ausnahme: $M\ 028\ O_P2$ mit 85 %). Das Porenvolumen sank von 0,2 ml/g auf bei 0,1 g/ml und es entstanden hauptsächlich Meso- und Makroporen mit einem gesamten Anteil von 90-93 %.

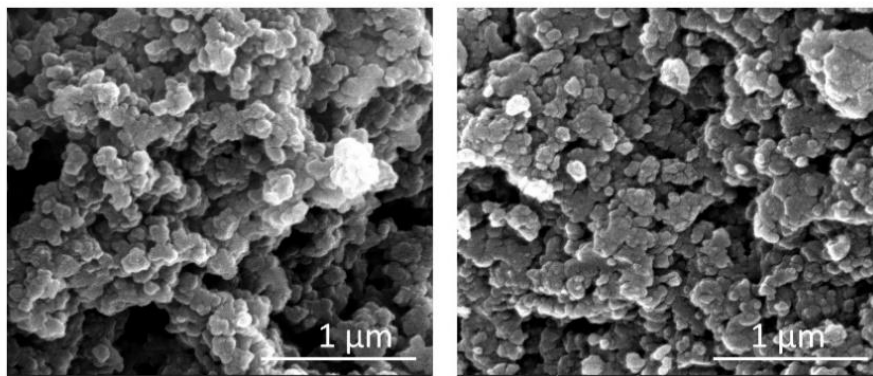


Abbildung 5.61: REM-Aufnahmen der Proben: $M\ 028\ O_P1$ (links) und $M\ 028\ O_P2$ (rechts).

Die Abbildung 5.61 zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. NP sind auf diesen Aufnahme nicht zu erkennen; diese verschwinden in der porösen Struktur der Kohlenstoffmatrix.

5.5.3.3 Pyrolyse der $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -DVB/VBS-Komposite mit Oleum-Zusatz

Die $\text{TiO}_2(\text{TP25})$ -DVB/VBS-Komposite wurden mit der Zugabe des Oleums im Verhältnis 1:1 karbonisiert. Es wurden insgesamt zwei Proben ($P19$: 2-Propanol-Toluol und $P26$: DMAc-Toluol) unter den gleichen Bedingungen pyrolysiert. Je Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die karbonisierten TiO_2 -DVB/VBS-Komposite wurden mit REM, EA, BET und TGA charakterisiert. In der Tabelle 5.41 sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung für die Proben: $P19$, $P19\ O_P1$ und $P19\ O_P2$ zusammengefasst. Anders als erwartet, zeigen beide Proben unterschiedliche Messergebnisse. Die Ausbeute der $P19\ O_P1$ Probe betrug 67 % und der $P19\ O_P2$ nur 39 %. Der Kohlenstoff-gehalt stieg von 80 % ($P19$) bei $P19\ O_P1$ auf 82 % an und sank für $P19\ O_P2$ auf 75 %. Der NP-Anteil hingegen hat sich von 14 % ($P19\ O_P1$) auf 28 % ($P19\ O_P2$) verdoppelt. Proportional dazu stieg die BET-Oberfläche von $20\ \text{m}^2/\text{g}$ ($P19\ O_P1$) auf $199\ \text{m}^2/\text{g}$ ($P19\ O_P2$). Bemerkenswert ist es, dass der Schwefel-Anteil bei $P19\ O_P1$ doppelt so groß war wie bei $P19\ O_P2$; dennoch

entstand ein Nanokomposit mit einer eher kleineren BET-Oberfläche. Das Porenvolumen sank von 0,1 ml/g (*P19*) auf 0,02 g/ml (*P19 O_P1*) bzw. 0,04 g/ml (*P19 O_P2*). Bei *P19* und *P19 O_P1* entstanden hauptsächlich Meso- und Makroporen, dabei hatten die Mikroporen einen Anteil von 12-14 %. Der Anteil an den Mikroporen hat sich bei der *P19 O_P2* Probe versiebenfacht und lag bei 81 %.

Tabelle 5.41: Analyseenergebnisse der Proben: P19, P19 O_P1 und P19 O_P2 (LM: IPA/Toluol).

Methode	P19		P19 O_P1		P19 O_P2	
Ausbeute [%]	99		67		39	
TGA (TiO ₂) [%]	4		14		28	
EA (S) [%]	-		6		3	
EA (C) [%]	80		82		75	
BET [m ² /g]	55		20		199	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,088		0,022		0,036	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,013	14	0,003	12	0,0029	81
6-12	0,028	32	0,004	17	0,0002	7
12-20	0,030	34	0,005	21	0,0000	0
20-80	0,017	19	0,011	49	0,0005	13

Die *Abbildung 5.62* zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Diese stimmen mit den Ergebnissen der BET-Untersuchung überein. *P19 O_P1* stellt eine glatte Kohlenstoffkompositoberfläche mit einzelnen Partikel und *P19 O_P2* ein poröses Kohlenstoff-basiertes Nanokomposit dar.

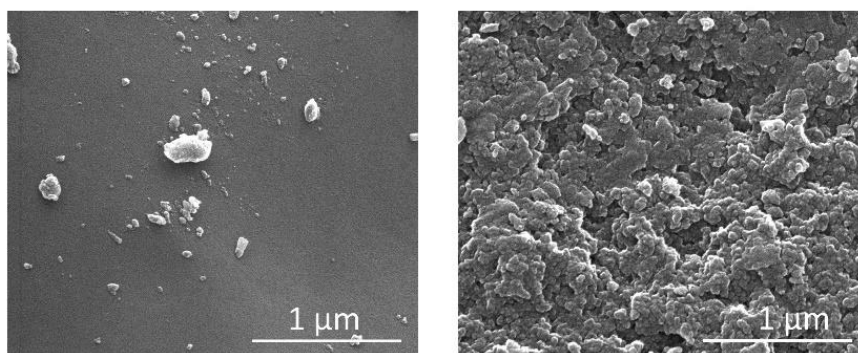


Abbildung 5.62: REM-Aufnahmen der Proben: P19 O_P1 (links) und P19 O_P2 (rechts).

In der *Tabelle 5.42* sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung für die Proben P26, P26 O_P1 und P26 O_P2 zusammengefasst. Wie erwartet zeigten die Proben ähnliche Messergebnisse. Durch die Zugabe der rauchenden Schwefelsäure stieg die Ausbeute an dem Kohlenstoff-basierten Nanokomposit auf 23 % (P 26 O_P1) bzw. 33 % (P 26 O_P2) an, somit stieg auch der S-Gehalt von 0 % auf 5 % an. Der TiO₂-Anteil stieg von 5 % auf 19 % (P 26 O_P2) bzw. auf 37 % (P 26 O_P1) nach der Pyrolyse an. Der hohe Wert für den TiO₂-Anteil ist durch die geringere Ausbeute an dem Produkt zu erklären. Der Kohlenstoff-Anteil stieg auch von 78 % auf 91-92 % an. Beachtenswert ist es, dass die BET-Oberfläche, anders als erwartet von 99 m²/g auf 0-4 m²/g schrumpft. Das Porenvolumen lag wie zuvor bei 0,01 g/ml und es entstanden hauptsächlich Meso- und Makroporen mit einem gesamten Anteil von 66-69 %.

Tabelle 5.42: Analysenergebnisse der Proben: P26, P26 O_P1 und P26 O_P2 (LM: DMAc/Toluol).

Methode	P26		P26 O_P1		P26 O_P2	
Ausbeute [%]	99		23		33	
TGA (TiO ₂) [%]	5		37		19	
EA (S) [%]	0		5		5	
EA (C) [%]	78		92		91	
BET [m ² /g]	99		4		0	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,004		0,008		0,005	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,001	34	0,003	31	0,002	34
6-12	0,001	33	0,003	30	0,002	33
12-20	0,001	13	0,001	15	0,001	15
20-80	0,001	19	0,002	24	0,001	19

Die *Abbildung 5.63* zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Beide Aufnahmen zeigen eine relativ glatte Kohlenstoffmatrix mit einzelnen Partikeln auf der Oberfläche, dabei handelt es sich wahrscheinlich, um das pyrolysierte VBS-Polymer.

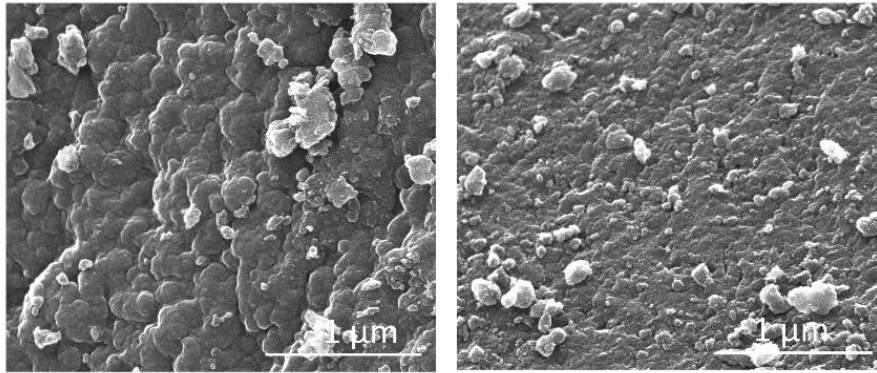


Abbildung 5.63: REM-Aufnahmen der Proben: P26 O_P1 (links) und P26 O_P2 (rechts).

5.5.3.4 Pyrolyse der $\text{TiO}_2(\text{T805})$ -DVB-Komposite mit Oleum-Zusatz

Die $\text{TiO}_2(\text{T805})$ -DVB-Komposite wurden auch ausschließlich mit der Zugabe der Dischwefelsäure im Verhältnis 1:1 und unter den gleichen Bedingungen pyrolysiert. Es wurden insgesamt zwei Proben (P9 und P13) ausgewählt. Je Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die karbonisierten TiO_2 -DVB-Komposite wurden mit REM, EA, BET und TGA charakterisiert.

Tabelle 5.43: Analysenergebnisse der Proben: P9, P9 O_P1 und P9 O_P2 (LM: 2-Butanol/Toluol).

Methode	P9		P9 O_P1		P9 O_P2	
Ausbeute [%]	99		72		59	
TGA (TiO ₂) [%]	6		4		4	
EA (S) [%]	-		4		1	
EA (C) [%]	90		91		93	
BET [m ² /g]	488		606		545	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,410		0,440		0,410	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,029	7	0,033	8	0,029	7
6-12	0,057	14	0,063	14	0,057	14
12-20	0,074	18	0,078	18	0,074	18
20-80	0,251	61	0,266	60	0,251	61

In der Tabelle 5.43 sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung für die Proben: P9, P9 O_P1 und P9 O_P2 zusammengefasst. Die Proben zeigen, wie erwartet, ähnliche Messergebnisse. Durch die Zugabe der rauchenden Schwefelsäure stieg

die Ausbeute an dem Kohlenstoff-basierten Nanokomposit auf 59 % (*P 9 O_P2*) bzw. 72 % (*P 9 O_P1*) an, somit stieg auch der S-Gehalt von 0 % auf 1-4 % an. Der TiO_2 -Anteil sank nach der Pyrolyse von 6 % auf 4 %. Dies ist jedoch nicht möglich, da die TiO_2 NP während der Pyrolyse aus dem Nanokomposit nicht entweichen konnten. Dieses Ergebnis ist auf die Heterogenität der Probe zurückzuführen. Obwohl diese Probe visuell gesehen homogen zu sein schien (s. Kapitel 5.4.3.3). Der Kohlenstoff-Anteil hat sich kaum verändert und lag bei 91 % bzw. 93 %. Beachtenswert ist es, dass die relativ große BET-Oberfläche ($488 \text{ m}^2/\text{g}$), durch die Pyrolyse noch um ca. 10 % auf $545 \text{ m}^2/\text{g}$ (*P 9 O_P2*) und 20 % auf $606 \text{ m}^2/\text{g}$ (*P 9 O_P1*) anstieg. Das Porenvolumen und die Porenverteilung im Nanokomposit haben sich während der Pyrolyse kaum verändert. Das Porenvolumen lag wie zuvor bei 0,4 g/ml und es entstanden hauptsächlich Meso- und Makroporen mit einem gesamten Anteil von 60-61 %.

Die *Abbildung 5.64* zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Diese bestätigen die Ergebnisse der BET-Analyse, da darauf eine poröse Kohlenstoffmatrix zu erkennen ist. Die NP sind dabei nicht zu erkennen.

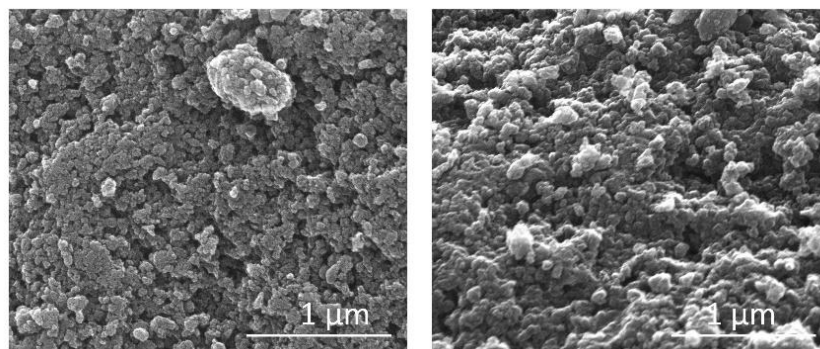


Abbildung 5.64: REM-Aufnahmen der Proben: *P9 O_P1* (links) und *P9 O_P2* (rechts).

In der *Tabelle 5.44* sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung für die Proben P13, P13 O_P1 und P13 O_P2 zusammengefasst. Die o.g. Proben zeigen ähnliche Messergebnisse, wie die Proben im Kapitel 5.5.3.3. Durch die Zugabe des Oleums stieg die Ausbeute an dem Kohlenstoff-basierten Nanokomposit auf 74 %. Dies führte wiederum zum Anstieg des S-Gehaltes von 0 % auf 3 %. Der TiO_2 -Anteil sank nach der Pyrolyse von 7 % auf 1 % (*P 13 O_P2*) bzw. 4 % (*P 9 O_P1*). Dies ist jedoch nicht möglich, da die TiO_2 NP während der Pyrolyse aus dem Nanokomposit nicht entweichen konnten. D.h. dieses Ergebnis ist auf die Heterogenität der Probe zurückzuführen. Visuell schien diese Probe jedoch homogen zu sein (s. Kapitel 5.4.3.3). Der Kohlenstoff-Gehalt blieb nach der Pyrolyse in etwa gleich und lag bei 91-92 %. Beachtlich ist es, dass die relativ große BET-Oberfläche ($346 \text{ m}^2/\text{g}$), durch die Pyrolyse noch um ca. 23 % auf $451 \text{ m}^2/\text{g}$ (*P 13 O_P2*) und 33 % auf $517 \text{ m}^2/\text{g}$ (*P 13 O_P1*) anstieg. Das Porenvolumen sank nach der Pyrolyse von 0,5 ml/g (*P 13*)

auf 0,3 ml/g (*P 13 O_P1*) bzw. 0,4 ml/g (*P 13 O_P2*). Der Anteil an den Mikroporen nahm dabei ab: von 12 % (*P 13*) auf 4 % (*P 13 O_P1*) bzw. 8 % (*P 13 O_P2*).

Tabelle 5.44: Analysenergebnisse der Proben: P13, P13 O_P1 und P13 O_P2 (LM: 2-Ethyl-1-Butanol).

Methode	P13		P13 O_P1		P13 O_P2	
Ausbeute [%]	99		74		74	
TGA (TiO ₂) [%]	7		4		1	
EA (S) [%]	-		3		3	
EA (C) [%]	90		91		92	
BET [m ² /g]	346		517		451	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,515		0,245		0,393	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,061	12	0,010	4	0,031	8
6-12	0,078	15	0,019	8	0,050	13
12-20	0,075	15	0,032	13	0,055	14
20-80	0,301	58	0,185	75	0,257	65

Die *Abbildung 5.65* zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Darauf ist eine poröse Kohlenstoffmatrix zu sehen. Die NP sich dabei nicht zu erkennen.

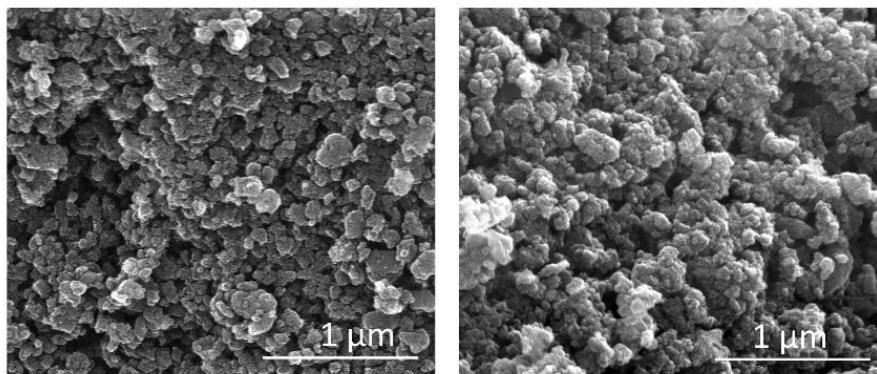


Abbildung 5.65: REM-Aufnahmen der Proben: P13 O_P1 (links) und P13 O_P2 (rechts).

5.5.3.5 Pyrolyse der TiO₂(T805)-DVB/PS-Komposite mit Oleum-Zusatz

Anschließend wurden die TiO₂(T805)-DVB/PS-Komposite im Verhältnis 1.1 zu Oleum pyrolysiert. Es wurden insgesamt zwei Proben *P 10* und *P 14* untersucht und jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Tabelle 5.45: Analysenergebnisse der Proben: P10, P10 O_P1 und P10 O_P2 (LM: 2-Butanol/Toluol).

Methode	P10		P10 O_P1		P10 O_P2	
Ausbeute [%]	99		53		76	
TGA (TiO ₂) [%]	3		3		9	
EA (S) [%]	-		6		6	
EA (C) [%]	91		88		89	
BET [m ² /g]	171		391		465	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,057		0,003		0,057	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,012	20	0	0	0,012	20
6-12	0,016	27	0	0	0,016	27
12-20	0,017	29	0	0	0,017	29
20-80	0,013	23	0,003	100	0,013	23

Die karbonisierten TiO₂-DVB/PS-Komposite wurden mit REM, EA, BET und TGA charakterisiert. In der *Tabelle 5.45* sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung für die Proben: P10, P10 O_P1 und P10 O_P2 zusammengefasst. Die Proben zeigen erwartungsgemäß ähnliche Messergebnisse. Durch die Zugabe der Dischwefelsäure stieg die Ausbeute an dem Kohlenstoff-basierten Nanokomposit auf 53 % (*P 10 O_P1*) und 76 % (*P 10 O_P2*) an. Dies führte wiederum zum Anstieg des S-Gehaltes von 0 % auf 6 %. Der TiO₂-Anteil blieb nach der Pyrolyse bei *P 10 O_P1* bei 3 % und stieg bei *P 10 O_P2* auf 9 % an. Der Kohlenstoff-Anteil blieb nach der Pyrolyse fast unverändert und lag bei 88-89 %. Die BET-Oberfläche des Komposites (171 m²/g) wurde durch die Pyrolyse auf 391 m²/g (*P 10 O_P1*) bzw. auf 465 m²/g (*P 10 O_P2*) erhöht. Das Porenvolumen sowie die Porenverteilung waren bei *P 10* und *P 10 O_P2* vollkommen identisch (Porenvolumen = 0,06 ml/g, Meso- und Makroporen = 80 %). Bei *P 10 O_P1* sank hingegen das Porenvolumen auf 0,003 ml/g und der Anteil an den Meso- und Makroporen stieg auf 100 % an.

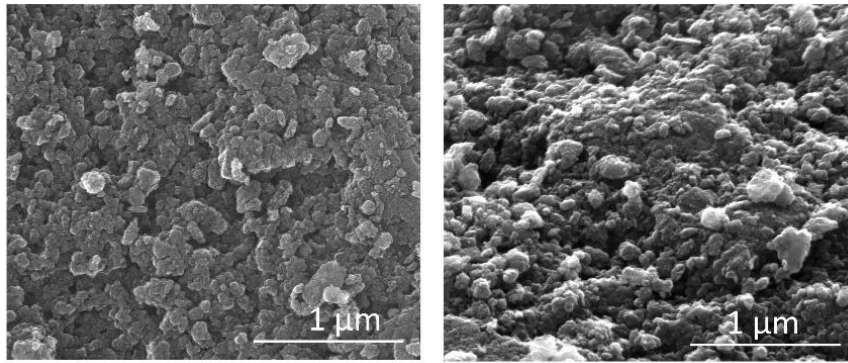


Abbildung 5.66: REM-Aufnahmen der Proben: P10 O_P1 (links) und P10 O_P2 (rechts).

Die *Abbildung 5.66* zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Diese bestätigen die Ergebnisse der BET-Analyse, da darauf eine poröse Kohlenstoffmatrix zu erkennen ist. Die NP sind dabei nicht zu erkennen.

Tabelle 5.46: Analysenergebnisse der Proben: P14, P14 O_P1 und P14 O_P2 (LM: 2-Ethyl-1-Butanol).

Methode	P14		P14 O_P1		P14 O_P2	
Ausbeute [%]	99		79		68	
TGA (TiO ₂) [%]	1		3		9	
EA (S) [%]	-		7		5	
EA (C) [%]	91		87		88	
BET [m ² /g]	114		487		470	
Porenvolumen im Bereich von 1-140 nm [ml/g]	0,366		0,107		0,136	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]					
Unter 6	0,020	6	0,005	4	0,008	6
6-12	0,039	11	0,006	6	0,011	8
12-20	0,052	14	0,010	9	0,015	11
20-80	0,255	70	0,087	81	0,102	75

In der *Tabelle 5.46* sind die Ausbeute und die Ergebnisse der EA sowie BET- und TG-Untersuchung für die Proben: P14, P14 O_P1 und P14 O_P2 zusammengefasst. Die Proben zeigen, wie die Proben im Kapitel davor, ähnliche Messergebnisse. Durch die Zugabe der rauchenden Schwefelsäure stieg die Ausbeute an dem Kohlenstoff-basierten Nanokomposit auf 68 % (P 14 O_P2) bzw. 79 % (P 14 O_P1) an, somit stieg auch der S-Gehalt von 0 % auf 5-7 % an. Der TiO₂-Anteil stieg nach der Pyrolyse ebenfalls von 1 % (P 14), auf 3 % (P 14 O_P1) bzw. 9 % (P 14 O_P2) an. Der Kohlenstoff-Gehalt sank von 91 % auf 87-88 %. Die BET-

Oberfläche des Komposites ($114 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde durch die Pyrolyse um auf $470 \text{ m}^2/\text{g}$ (*P14 O_P2*) bzw. auf $481 \text{ m}^2/\text{g}$ (*P14 O_P1*) erhöht. Das Porenvolumen sank von $0,4 \text{ ml/g}$ auf $0,1 \text{ ml/g}$. Dabei blieb die Porenverteilung im Nanokomposit annähernd unverändert und es entstanden hauptsächlich Meso- und Makroporen mit einem gesamten Anteil von 94-96 %.

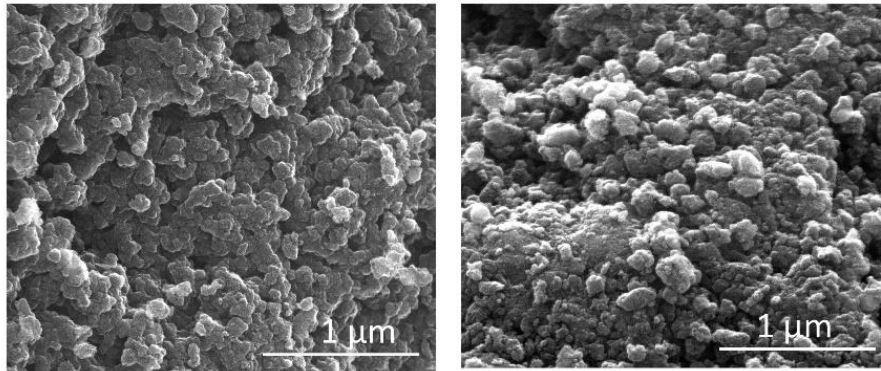


Abbildung 5.67: REM-Aufnahmen der Proben: *P14 O_P1* (rechts) und *P14 O_P2* (links).

Die *Abbildung 5.67* zeigt die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Diese zeigen eine poröse Kohlenstoffmatrix. Die NP sich dabei nicht zu erkennen.

6. Diskussion der Ergebnisse

6.1 Titandioxid-Nanopartikel-Dispersionen

6.1.1 Ermittlung der optimalen Dispergierbedingungen

Bei der Ermittlung der optimalen Dispergierbedingungen wurden insgesamt zwei Partikeltypen; P25 und P90, untersucht. Während dieser Versuchsreihe wurden die Bestrahlungsdauer von 10 Minuten bis maximal 60 Minuten und die Bestrahlungsstärke von 20 W bis maximal 100 W variiert. Die beiden Partikeltypen verhielten sich gleichermaßen. Die hydrophilen TiO₂ NP lassen sich nicht in aprotischen unpolaren Lösungsmittel wie Toluol, *p*-Xylol, *n*-Heptan, *n*-Hexan und Ethylacetat dispergieren. Dabei konnte auch durch die Änderung der Bestrahlungsdauer bzw. -stärke kein positives Ergebnis erzielt werden. In den aprotischen polaren Lösungsmitteln wie Aceton, DMAc, DMF oder DMSO konnten die TiO₂ NP jedoch nach einer Bestrahlungsdauer von 60 Minuten und einer Bestrahlungsstärke von 100 W dispergiert werden. Diese Dispergierbedingungen wurden als optimal eingestuft und aus diesem Grund für alle weiteren Experimente verwendet. Allerdings waren diese Dispersionen (außer in DMSO innerhalb der ersten Versuchsreihe) weniger stabil als die Dispersionen in protischen Lösungsmittel, wie Wasser, Methanol, Ethanol und Isopropanol.

Außerdem veränderte sich die Farbe der TiO₂ NP Dispersionen in Toluol, *p*-Xylol, DMAc und DMSO von farblos auf leicht bräunlich (s. *Abbildung 5.1*). Dieses Verhalten wurde auch in früheren Studien^[40] schon einmal beobachtet. Dabei wurden die aromatischen Lösungsmittel Anisol, Styrol, Toluol, *o*- und *p*-Xylol auch ohne Zugabe von TiO₂ NP mit dem Ultraschall behandelt. Nach dieser Behandlung veränderte sich die Farbe von farblos nach gelb-bräunlich und es entstand teilweise ein bräunlicher Niederschlag. Es wurde anschließend versucht, mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie die gebildeten Produkte zu identifizieren, dies war jedoch nicht möglich^[40]. Die Zersetzung der aromatischen Lösungsmittel durch die Ultraschallbehandlung wurde unter anderem in den früheren Studien von *N. Narkis et al.*^[148] und *J. Berlan et al.*^[149] beobachtet. Dabei wurden durch die Ultraschallbehandlung sehr stabile aromatische Moleküle, wie z.B. Phenol, bei extrem milden Bedingungen (RT und Atmosphärendruck) zu Mono- und Di-Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Maleinsäure und einer gewissen Menge an Kohlendioxid zersetzt.^[149] Dies geschieht durch Ultraschallkavitation (s. Abschnitt 4.1.2). Bei der Ultraschallkavitation werden sehr hohe Temperaturen (ca. 5000 K) und Drücke (ca. 2000 bar) erreicht. Dabei treten zwei bekannte Reaktionen im Dispersionsmedium auf: 1) Pyrolyse durch hohe Temperatur und hohen Druck,

und 2) die Radikalbildung mit den Nachfolgereaktionen. Während die Pyrolyse in jedem Lösungsmittel auftreten kann, ist die Erzeugung von Radikalen vom Lösungsmittel und der Atmosphäre abhängig. In wässrigem Medium werden während der Ultraschall Behandlung Hydroxyl-Radikale gebildet, wobei die Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung von Sauerstoffradikalen und Ozon fördert.^[40,148,149]

Tabelle 6.1: Bindungsenergien.^[150]

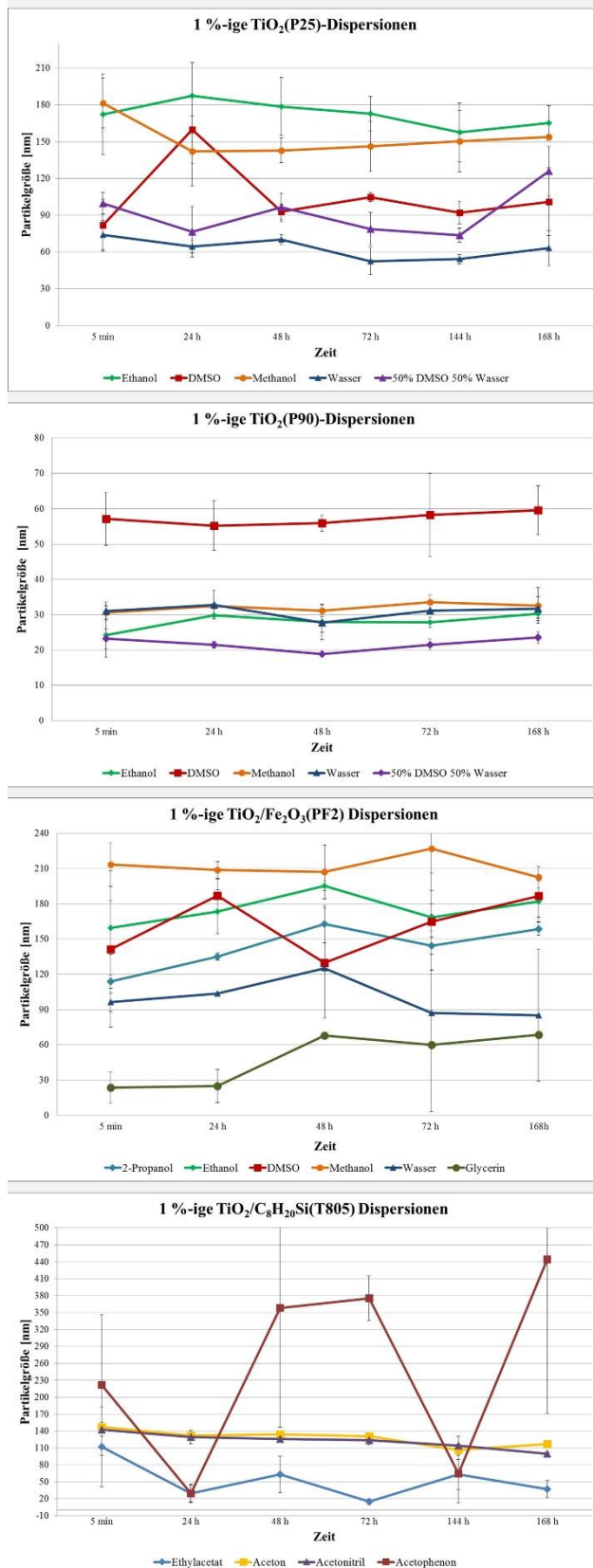
Bindung	Bindungsenergie [kJ/mol]
C = O	729
C - O	358
C - C	345
C - N	305
C - S	289

Auch weitere organische Moleküle, wie z.B. DMAc und DMSO können bei der Ultraschallkavitation zersetzt werden. Das liegt höchstwahrscheinlich an der relativ niedrigen Bildungsenergien der C-N- und C-S-Bindung (s. *Tabelle 6.1*).

6.1.2 Vergleich der ersten und der zweiten Versuchsreihe

Es wurden zwei Experimentreihen durchgeführt. Innerhalb der ersten Versuchsreihe wurden die Titandioxid-Nanopartikel in 16 Lösungsmitteln mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften dispergiert. Durch diese Auswahl der Lösungsmittel ergab sich eine fest definierte HSP Sphäre. Innerhalb der zweiten Versuchsreihe wurde zuerst die HSP Sphäre definiert. D. h. die Lösungsmittel wurden mit Bedacht gewählt, diese sollten die gewählte Sphäre soweit es ging einheitlich abdecken, um somit eine möglichst sichere Bestimmung der HSP der NP zu realisieren. Bei unbekannten Eigenschaften der Nanopartikel muss die Hansen-Sphäre gleichmäßig abgedeckt sein, ansonsten kann die ungleichmäßige Abdeckung dazu führen, dass für bestimmte NP-Typen gar keine oder zu wenige gute Lösungsmittel vorhanden sind. Es wurden 9 Lösungsmittel und 9 jeweilige Lösungsmittelgemische verwendet. Somit kann die Oberfläche der NP mit kleinerem Aufwand analysiert werden. Beide Versuchsreihen haben ihre Vor- sowie Nachteile. Für die zweite Versuchsreihe wurden nur 9 reine Lösungsmittel benötigt, was den allgemeinen Kostenbetrag deutlich senkt. Allerdings mussten weitere Experimente, wie die Bestimmung des Brechungsindex und der dynamischen Viskosität durchgeführt werden, um die nötigen Daten für die 9 jeweiligen Lösungsmittelgemische zu erhalten. Ohne diese Werte kann die *StabiSizer® PMX 200 CS*

1. Testreihe



2. Testreihe

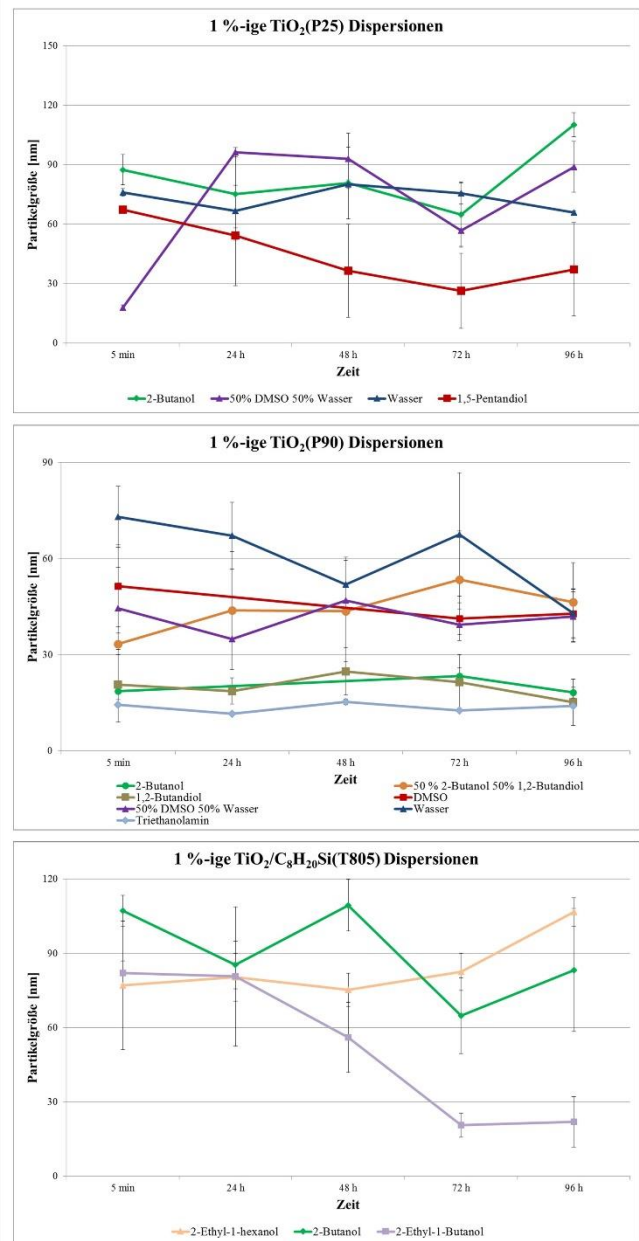


Abbildung 6.1: Vergleich der ersten (links) und der zweiten Versuchsreihen (rechts).

Software keine Partikelgrößenverteilung berechnen. Für die erste Versuchsreihe wurden doppelt so viele Lösungsmittel benötigt, allerdings mussten keine weiteren Parameter extra bestimmt werden. Dadurch minimierte sich die Anzahl der möglichen Fehlerquellen. Ein weiterer Vorteil der zweiten Versuchsreihe ist das, dass durch die gezielte Auswahl der HSP-Sphäre die festdefinierte maximale Partikelgröße für P25 NP von 300 nm (1. Versuchsreihe) auf 100 nm und für T805 NP von 400 nm (1. Versuchsreihe) auf 120 nm verkleinert werden konnte. Dies war durch die gezielte bzw. gleichmäßige Abdeckung der Hansen-Sphäre möglich. Die maximale Partikelgröße für P90 NP blieb gleich und lag bei 80 nm.

Die Ergebnisse der Langzeitstabilität der beiden Versuchsreihen sind in der *Abbildung 6.1* zusammengefasst. Es ist mit beiden Versuchsreihen gelungen mit Hilfe der HSP stabile Nanopartikel-Dispersionen in gezielt ausgewählten neuen Dispersionsmedien herzustellen. Die $\text{TiO}_2(\text{P25})$ NP ließen sich innerhalb der ersten Versuchsreihe am besten in Wasser dispergieren, sie hatten eine mittlere Partikelgröße von 63 ± 8 nm. Innerhalb der zweiten Versuchsreihe konnte dieser Wert wieder bestätigt werden. Die $\text{TiO}_2(\text{P25})$ NP hatten in Wasser eine mittlere Partikelgröße von 73 ± 6 nm. Innerhalb der ersten Versuchsreihe hat das vom Programm berechnete Gemisch aus 50 % DMSO und 50 % Wasser eine etwas größere mittlere Partikelgröße von 92 ± 18 nm. Innerhalb der zweiten Versuchsreihe lag diese bei 71 ± 30 nm. Betrachtet man die Standardabweichungen, so konnte auch dieser Wert bestätigt werden. In Methanol lassen sich die P25 NP mit einer mittleren Größenverteilung von 153 ± 18 nm, innerhalb der ersten Versuchsreihe, geringfügig besser, als in Ethanol (173 ± 23 nm) dispergieren. Innerhalb der zweiten Versuchsreihe lieferte 2-Butanol mit 84 ± 15 nm die größte mittlere Partikelgrößenverteilung. Die kleinste mittlere Partikelgröße mit 44 ± 15 nm wurde durch die Dispersion der P25 NP im ausgewählten Lösungsmittel - 1,5-Pentandiol (zweite Versuchsreihe) erreicht.

Dennoch gab es auch unterschiedliche Ergebnisse für den gleichen Nanopartikeltyp und gleiches Dispersionsmedium. Die $\text{TiO}_2(\text{P25})$ NP ließen sich innerhalb der ersten Versuchsreihe noch im DMSO dispergieren und hatten eine mittlere Partikelgröße von 105 ± 25 nm. Innerhalb der zweiten Versuchsreihe konnten die $\text{TiO}_2(\text{P25})$ nicht mehr im DMSO dispergiert werden, diese sedimentieren sofort nach dem Dispergieren. Dadurch änderte sich auch die Bewertung für DMSO von „sehr gut“ eine 1 (erste Versuchsreihe) auf „schlecht“ eine 6 (zweite Versuchsreihe) und deswegen ergaben sich innerhalb der zweiten Versuchsreihe auch unterschiedliche HSP für P25 und P90 NP (s. *Tabelle 6.2*). Innerhalb der ersten Versuchsreihe waren HSP für diese beide NP Typen gleich (s. *Tabelle 6.2*). Ein möglicher Grund dafür ist, dass zwischen den beiden Versuchsreihen ein halbes Jahr lag. In dieser Zeit konnte sich die

Oberfläche der Nanopartikel eventuell verändert haben. Dieser Trend ist auch bei den $\text{TiO}_2(\text{P90})$ NP zu sehen. Innerhalb der ersten Versuchsreihe ließen sich die Nanopartikel am besten in dem berechneten Gemisch aus 50 % DMSO und 50 % Wasser dispergieren: sie hatten eine mittlere Partikelgröße von 22 ± 2 nm. Innerhalb der zweiten Versuchsreihe blieben auch diese Dispersion mehrere Tage stabil, allerdings lag hier die mittlere Partikelgröße bei 42 ± 4 nm. Ebenfalls änderte sich die mittlere Partikelgröße in Wasser von 31 ± 2 nm (erste Versuchsreihe) auf 61 ± 11 nm (zweite Versuchsreihe). Der Wert für DMSO blieb eher stabil: 57 ± 2 nm (erste Versuchsreihe) und 45 ± 5 nm (zweite Versuchsreihe). Das Gemisch aus 50 % 2-Butanol und 50 % 1,2-Butandiol mit 44 ± 6 nm ergab eine ähnliche mittlere Partikelgrößenverteilung, wie DMSO (zweite Versuchsreihe). Innerhalb der ersten Versuchsreihe lieferten Methanol mit 32 ± 2 nm und Ethanol mit 28 ± 3 nm eine fast identische mittlere Partikelgröße, genauso wie 2-Butanol mit 20 ± 2 nm und 1,2-Butandiol mit 20 ± 3 nm in der zweiten Versuchsreihe. Außerdem ist es gelungen, innerhalb der zweiten Versuchsreihe, die $\text{TiO}_2(\text{P90})$ NP in dem berechneten Lösungsmittel (Triethanolamin) bis auf die Primärpartikelgröße (10-15 nm) zu dispergieren. Die mittlere Partikelgröße von $\text{TiO}_2(\text{P90})$ NP in Triethanolamin lag bei 14 ± 1 nm.

Die hydrophoben $\text{TiO}_2(\text{T805})$ NP ließen sich in den untersuchten Lösungsmitteln schlechter als die hydrophilen $\text{TiO}_2(\text{P25})$ und $\text{TiO}_2(\text{P90})$ dispergieren. Innerhalb der ersten Versuchsreihe konnten die besten Ergebnisse in Ethylacetat erzielt werden. Die Primärpartikelgröße lag hier bei 53 ± 32 nm. Außerdem blieben auch die Dispersionen in Aceton (128 ± 13 nm) und Acetonitril (121 ± 13 nm) mehrere Tage stabil. In dem berechneten Lösungsmittel – Acetophenon (249 ± 119 nm) - konnte leider keine stabile Dispersion hergestellt werden (s. *Abbildung 5.8*). Allerdings war dieses Ergebnis weniger überraschend, da der RED-Wert von Acetophenon bei 1,22 lag; um eine stabile Dispersion zu bekommen sollte der RED-Wert so klein wie möglich sein. Allerdings war es nicht möglich ein Lösungsmittel aus der Datenbank mit einem RED-Wert kleiner 1 auszuwählen, da die meisten vorgeschlagenen Substanzen (s. *Tabelle 9.3 in Anhang*) nicht den Anforderungen als Dispersionsmedium entsprachen. Die meisten Substanzen mit einem RED-Wert unter 1 waren Gase, wie z.B. Chlormethan mit einem RED-Wert von 0,30 oder 1,1-Difluorethan mit einem RED-Wert von 0,36. Die Substanzen, wie z.B. Propylenoxid (RED-Wert liegt bei 0,47) mit einem Siedepunkt niedriger als 50 °C wurden nicht gewählt, da sich diese beim Dispergieren verflüchtigen. Gesundheitsschädliche und giftige Substanzen, wie z.B. Methylisocyanat mit dem RED-Wert von 0,45 wurden auch außer Acht gelassen, da die stabilen Dispersionen anschließend mehreren Syntheseschritten unterzogen werden sollten. Lösungsmittel wie z.B. Propionsäurechlorid mit dem RED-Wert von 0,48 wurden ebenfalls nicht gewählt, da sich diese in Wasser zersetzen und die anschließende

Synthese meistens im wässrigen Medium (außer bei der Monolithen-Synthese) stattfindet. Außerdem wurden noch Feststoffe, wie z.B. Allyldiglycolcarbonat mit dem RED-Wert von 0,56 als Dispergiermedium vorgeschlagen, diese konnten dementsprechend auch nicht verwendet werden.

Innerhalb der zweiten Versuchsreihe konnten die $\text{TiO}_2(\text{T805})$ NP, trotz eines relativ hohen RED-Wertes von 1,11, in dem berechneten Lösungsmittel (2-Ethyl-1-butanol) dispergiert werden. Auch innerhalb der zweiten Versuchsreihe war es nicht möglich, eine Substanz mit einem RED-Wert kleiner 1 auszuwählen und die den Anforderungen entsprach (s. o.). Die mittlere Partikelgröße von T805 NP in 2-Ethyl-1-butanol lag bei 52 ± 27 nm. Allerdings war auch hier der Beginn des Sedimentierens der größeren Partikel anhand der DLS-Ergebnisse (s. *Abbildung 6.1*) zu erkennen. Visuell war die Sedimentation allerdings nicht zu erkennen, die Dispersion schien auch nach vier Tagen stabil zu sein (s. *Abbildung 5.14*). Die T805 NP Dispersionen in 2-Ethyl-1-hexanol (84 ± 11 nm) und 2-Butanol (90 ± 17 nm) ergaben eine ähnliche mittlere Partikelgrößen-verteilung, wobei die 2-Butanol-Messwerte innerhalb der Versuchsreihe mehr schwankten.

Die $\text{TiO}_2(\text{PF2})$ NP wurden nur innerhalb der ersten Versuchsreihe untersucht. Auch hier konnte die beste Dispersion in dem berechneten Lösungsmittel (Glycerin) präpariert werden. Die mittlere Partikelgröße von $\text{TiO}_2(\text{PF2})$ NP in Glycerin lag bei 51 ± 19 nm. Die Partikelgröße in Glycerin war damit viel kleiner, als in den anderen getesteten Lösungsmittel (Wasser: 99 ± 30 nm, 2-Propanol: 143 ± 8 nm, DMSO: 162 ± 37 nm, Ethanol: 176 ± 15 nm und Methanol: 212 ± 19 nm).

Tabelle 6.2: Berechneten HSP für die P25, P90, T805 und PF2 Nanopartikel der beiden Versuchsreihen.

Nanopartikeltyp	$\delta D [\text{MPa}^{0.5}]$	$\delta P [\text{MPa}^{0.5}]$	$\delta H [\text{MPa}^{0.5}]$	R [$\text{MPa}^{0.5}$]
P25:				
1. Versuchsreihe	19,1	17,6	24,3	15,6
2. Versuchsreihe	15,7	12,5	26,2	13,4
P90:				
1. Versuchsreihe	19,1	17,6	24,3	15,6
2. Versuchsreihe	22,5	5,3	26,2	19,9
T 805:				
1. Versuchsreihe	14,4	11,0	4,7	7,4
2. Versuchsreihe	16,0	3,9	11,0	2,3
PF 2	19,0	17,9	24,6	15,9

Die HSP für die vier NP Typen (P25, P90, T805 und PF2) der beiden Versuchsreihen sind in der *Tabelle 6.2* zusammengefasst. Nach jeder Testreihe wurden unterschiedliche HSP für jeden

NP Typ ermittelt. Es lag daran, dass bei den Versuchsreihen bestimmte HSP-Bereiche mehr und die andere weniger abdeckt werden konnten. Innerhalb der ersten Versuchsreihe wurden 6 aprotisch-unpolare sowie 6 aprotisch-polare und nur 4 protische Lösungsmittel (s. *Tabelle 6.3*) verwendet. Innerhalb der zweiten Versuchsreihe umgekehrt wurden 7 protische und nur 1 aprotisch-polare und 4 aprotisch-unpolare Lösungsmittel (s. *Tabelle 6.3*) eingesetzt. Außerdem wurden innerhalb der zweiten Versuchsreihe 6 Lösungsmittelgemische verwendet, die den sowohl aprotischen, als auch protischen Charakter besitzen (s. *Tabelle 6.3*).

Tabelle 6.3: Aufteilung der verwendeten LM in aprotische (polar und unpolar) und protische LM.

Testreihe	aprotische unpolare LM	aprotische polare LM	protische LM
erste Versuchsreihe	n-Hexan n-Heptan Toluol p-Xylol THF 1,4-Dioxan	Ethylacetat Aceton DMAc Acetonitril DMF DMSO	2-Propanol Ethanol Methanol Wasser
zweite Versuchsreihe	n-Hexan 50 % Hexan/50 % Cyclohexan Cyclohexan Toluol	DMSO	2-Ethyl-1-hexanol 2-Butanol 50 % 2-Butanol / 50 % 1,2-Butandiol 1,2-Butandiol N-Methylformamid 50 % N-Methylformamid / 50 % Wasser Wasser
	50 % 2-Ethyl-1-hexanol/50 % n-Hexan, 50 % Cyclohexan/50 % 2-Ethyl-1-hexanol, 50 % Toluol/50 % 2-Butanol, 50 % 1,2-Butandiol/50 % Toluol, 50 % DMSO/50 % N-Methylformamid, 50 % Wasser/50 % DMSO		

Bei den P25 NP blieben die Parameter für Wasserstoff-Brückenbindungen relativ gleich: 24,3 MPa^{0,5} (erste Versuchsreihe) und 26,2 MPa^{0,5} (zweite Versuchsreihe). Die dispersiven Wechselwirkungen waren innerhalb der zweiten Versuchsreihe kleiner (15,7 MPa^{0,5}), als in der ersten (19,1 MPa^{0,5}). Innerhalb der zweiten Versuchsreihe waren die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen größer als in der ersten. Der Radius der HSP Sphäre nahm dabei von 15,6 MPa^{0,5} (erste Versuchsreihe) auf 13,4 MPa^{0,5} (zweite Versuchsreihe) ab. Die berechnete Lösungsmittel nach den beiden Versuchsreihen (zweite Versuchsreihe: 1,5-Pentandiol) bzw. Lösungsmittelgemisch (erste Versuchsreihe: 50 % DMSO 50 % Wasser) ergaben mit P25 NP stabile Dispersionen. Allerdings war die Partikelgröße in 1,5-Pentandiol mit 44±15 nm viel kleiner als im DMSO-Wasser-Gemisch mit 92±18 nm. Es lag wahrscheinlich daran, dass bei der zweiten Versuchsreihe der zuvor definierte maximale Partikeldurchmesser der P25-NP bei

100 nm und nicht bei 300 nm (erste Versuchsreihe) lag. Somit konnte die HSP Sphäre noch präziser eingegrenzt werden.

Die HSP für die P90 NP waren in den beiden Versuchsreihen fast identisch. Auch die zuvor definierte maximale Partikelgröße war gleich und lag bei 80 nm. Nur der Wert für die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen war in der ersten Versuchsreihe mit $17,6 \text{ MPa}^{0,5}$ viel größer als in der zweiten Versuchsreihe mit $5,3 \text{ MPa}^{0,5}$. Bei den PF2 NP war dieser Wert noch höher und lag bei $17,9 \text{ MPa}^{0,5}$. Der Wert für dispersive Wechselwirkungen ($19,0 \text{ MPa}^{0,5}$) sowie für Wasserstoffbrückenbindungen ($24,6 \text{ MPa}^{0,5}$) der PF2 NP war ähnlich wie bei den P25/P90 NP (erste Versuchsreihe: $19,1 \text{ MPa}^{0,5}$ und $24,3 \text{ MPa}^{0,5}$) und bei den P90 NP (zweite Versuchsreihe: $22,5 \text{ MPa}^{0,5}$ und $26,2 \text{ MPa}^{0,5}$). Alle diese drei Nanopartikeltypen hatten mit ca. $25 \text{ MPa}^{0,5}$ einen relativ großen Wert für Wasserstoffbrückenbindungen. Das ist ein Hinweis dafür, dass die Hydroxygruppen an der TiO_2 -Nanopartikel-Oberfläche durch die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Dispersionsmedium stabilisiert werden. Aus diesem Grund ergaben die P25, P90 und PF2 NP in protischen Lösungsmittel stabile Dispersionen. In allen berechneten protischen Lösungsmitteln entstanden für P90 und PF2 NP stabile Dispersionen mit einer noch kleineren Partikelgrößenverteilung, als in allen getesteten Lösungsmitteln davor. Somit kann angenommen werden, dass die HSP für die P90 und PF2 NP richtig bestimmt wurden.

Bei den hydrophoben T805 NP spielten die Wasserstoffbrückenbindungen keine große Rolle, diese lagen bei $4,7 \text{ MPa}^{0,5}$ (erste Versuchsreihe) und bei $11,0 \text{ MPa}^{0,5}$ (zweite Versuchsreihe). Die T805 NP wurden durch dispersive Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel stabilisiert. Der Wert für dispersive Wechselwirkungen lag bei $14,4 \text{ MPa}^{0,5}$ (erste Versuchsreihe) und bei $16,0 \text{ MPa}^{0,5}$ (zweite Versuchsreihe). Der Wert für die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen war bei den beiden Versuchsreihen unterschiedlich. Innerhalb der ersten Versuchsreihe lag dieser bei $11,0 \text{ MPa}^{0,5}$, innerhalb der zweiten Versuchsreihe war dieser mit $3,9 \text{ MPa}^{0,5}$ deutlich kleiner. Da aber innerhalb der ersten Versuchsreihe die T805 NP keine stabile Dispersion in dem berechneten Lösungsmittel (Acetophenon) ergeben haben, kann davon ausgegangen werden, dass der niedrigere Wert für die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eher der Realität entspricht. Außerdem entstand innerhalb der zweiten Versuchsreihe im berechneten Lösungsmittel (2-Ethyl-1-butanol) eine stabile Dispersion. Ein möglicher Grund dafür ist, wie auch bei den P25 NP, dass der zuvor definierte maximale Partikeldurchmesser von 400 nm (erste Versuchsreihe) auf 120 nm (zweite Versuchsreihe) verkleinert werden konnte. Somit konnte die HSP Sphäre noch präziser eingegrenzt werden, dies führte wiederum zu einer besseren Ermittlung der HSP.

Generell ist es auffällig, dass die HSP Sphäre für T805 NP im Vergleich zu den anderen NP klein ausfällt. Der Grund dafür ist, dass in den beiden Versuchsreihen nur drei Lösungsmittel für T805 NP, als „sehr gut“ eingestuft wurden. Um eine noch genauere HSP für T805 NP zu ermitteln, müssten weitere unpolare Lösungsmittel getestet und ausgewertet werden, dadurch wird auch die HSP Sphäre etwas ausgeweitet.

6.1.3 Schlussfolgerung der ersten und der zweiten Versuchsreihen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass fast alle der getesteten Dispersionen auf Basis von Berechnungen gut waren. Eine Ausnahme stellt die T805 Dispersion in Acetophenon (erste Versuchsreihe) dar. Das liegt allerdings daran, dass es nicht möglich war, eine Substanz mit einem RED-Wert unter 1 zu ermitteln, die den Anforderungen als Dispersionsmedium entsprach. Generell wurden bei diesem Partikeltyp insgesamt weniger stabile Dispersionen erhalten, daher traten auch sehr hohe Abweichungen auf. Allerdings konnten auch hier richtungsweisende Tendenzen offen gelegt werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich chemisch sehr ähnliche Nanopartikel, wie die Partikeltypen P25 und P90, in ihren HSP nur geringfügig unterscheiden. Je nach der Oberflächenstruktur lassen sich die einzelnen Parameter gut vorhersagen. Eine hydrophile Oberfläche, welche einen hohen Anteil an Hydroxyl-Gruppen liefert, weist z.B. einen höheren Dipol-Dipol- als auch einen Wasserstoffbrückenbindungsparameter auf. Die Dispersionen von P90 und PF2 waren in den berechneten Lösungsmitteln sogar hervorragend. Durch die Berechnungen mit der *HSPiP v3* Software konnte nicht nur stabile Dispersionen erhalten werden, sondern es wurde auch noch eine kleinere Partikelgrößen erzielt als in allen davor getesteten Lösungsmitteln. Das bedeutet, dass die HSP für die P90 und PF2 NP richtig bestimmt wurden.

Des Weiteren zeigen die Messwerte, dass hochviskose Dispersionsmedien mit einer viel höheren Wahrscheinlichkeit zu stabilen Dispersionen und kleineren Partikelgrößen führen. Es liegt daran, dass im viskosen Medium die Brownsche Molekularbewegung der Nanopartikel eine eher untergeordnete Rolle spielt, somit treffen die Nanopartikel nicht so schnell und oft auf einander, um größere Agglomerate zu bilden. Im Diagramm (s. *Abbildung 6.2*) wurden die Partikelgrößen aus den DLS-Messungen gegen die dynamische Viskosität für die P90 NP aufgetragen. Die Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische mit der dynamischen Viskosität größer als 3 cP liefern eine kleinere Partikelgrößenverteilung und die Dispersionen bleiben in der Regel auch stabil. Die Ausnahme stellen 2-Ethyl-1-hexanol und das Gemisch aus 1,2-Butandiol und Toluol dar. Dies liegt aber an dem unpolaren Charakter von 2-Ethyl-1-hexanol und Toluol, da die hydrophilen P90 NP durch polare Lösungsmittel (Wasserstoffbrücken-

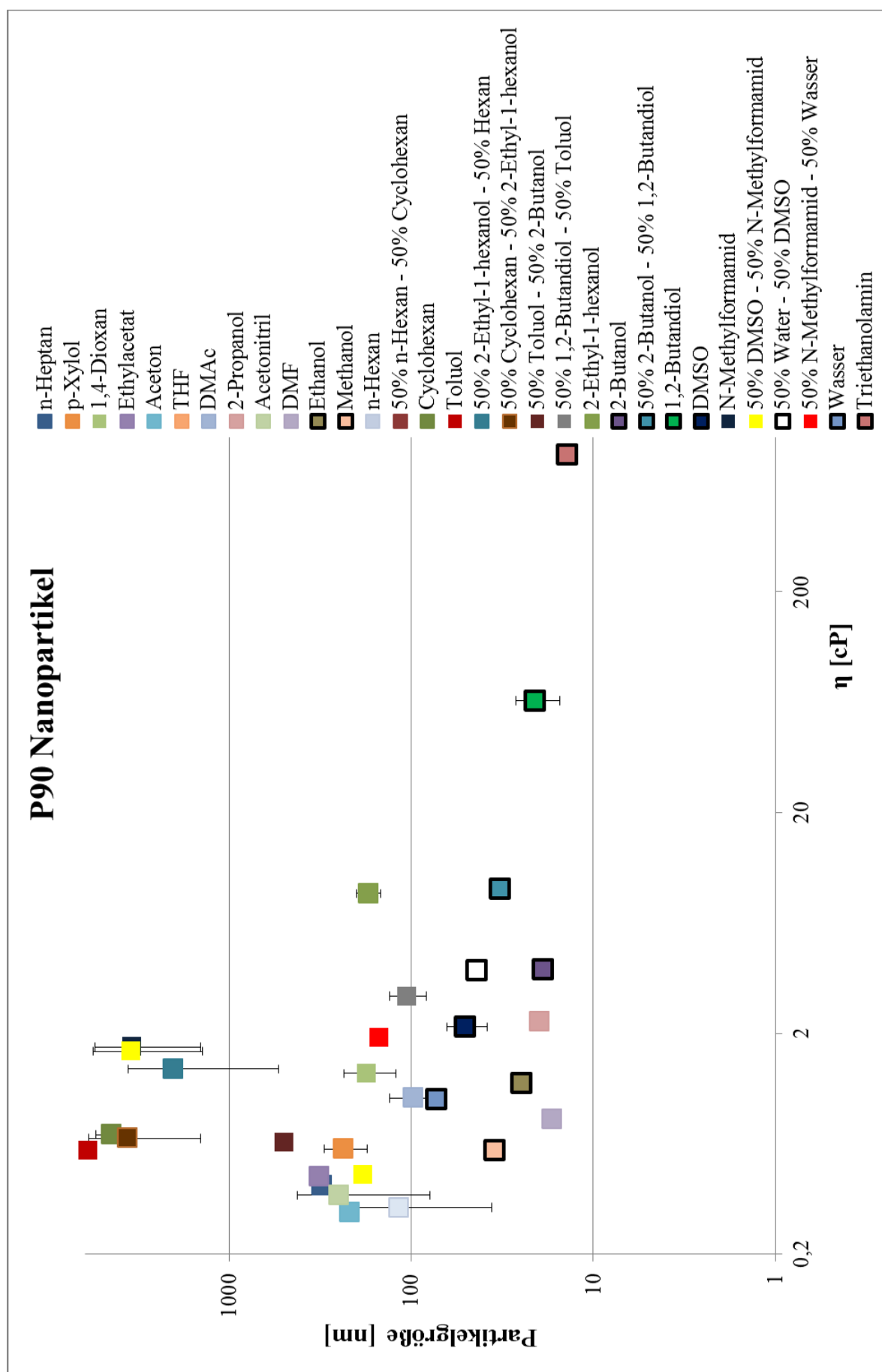


Abbildung 6.2: Auftragung der P90-Partikelgröße gegen dynamischen Viskosität. Stabile Dispersionen haben eine schwarze Kontur.

bindungen) zusätzlich stabilisiert werden. Punkte für Lösungsmittel die innerhalb des getesteten Zeitraumes stabile Dispersionen lieferten, haben eine schwarze Kontur im Diagramm.

Dieses Verfahren kann helfen, im Bereich der engen Lösungsmittelauswahl, stabile Nanopartikeldispersionen vorzubereiten.

6.2 Imprägnierung der porösen Polymere

6.2.1 Goodwin Emulsionspolymerisation

Anhand der Theorie lässt sich mit dem *Goodwin* Verfahren durch die Einstellung der Syntheseparameter, wie Temperatur, Ionenstärke-, Monomer- und Initiatorkonzentration ein PS-Latex in einer Konzentration von ca. 10 % (Gew.-%) und einem Partikeldurchmesser zwischen ca. 150-1000 nm darstellen (vgl. Kapitel 2.5.2). Der PS-Latexdurchmesser kann mit der *Gleichung 2.15* berechnet werden. Durch die *Goodwin* Emulsionspolymerisation entstand ein monodisperser Polystyrol-Latex (s. *Abbildung 5.15*). Der Durchmesser der einzelnen Polymerkügelchen lag bei ca. 1 µm und der Polymergehalt dieser Polystyrol-Suspension bei 8 % (Gew.-%). Zur Überprüfung dieses Ergebnisses wurden die verwendeten Massenkonzentrationen (s. Kapitel 4.2.1.1) mit der *Gleichung 6.1* (mit n_X : Stoffmenge des gelösten Stoffes X und V : Volumen) in die Stoffmengenkonzentration c_X umgerechnet werden.

$$c_X = \frac{n_X}{V} \quad (6.1)$$

Die Stoffmenge n_X eines gelösten Stoffes X kann mit der *Gleichung 6.2* (mit m_X : Masse und M_X : Molmasse des gelösten Stoffes X) berechnet werden.

$$n_X = \frac{m_X}{M_X} \quad (6.2)$$

In der *Tabelle 6.4* sind für die Berechnung der Latexgröße benötigten Konzentration übersichtlich notiert. Die Polymerisationstemperatur betrug 343,15 K.

Tabelle 6.4: Verwendeten Konzentrationen bei der Goodwin Emulsionspolymerisation.

Substanz	Molmasse [g/mol]	Massenkonzentration [g/L]	Stoffmengenkonzentration [mol/L]
NaCl	58,44	1,75	0,030
Styrol	104,15	138,18	1,327
KPS	270,32	0,37	0,001

Laut der o. g. Berechnung mit der *Gleichung 2.15* sollte ein PS-Latex mit einem Durchmesser von 992 nm entstehen, dies stimmt mit den experimentellen Daten sehr gut überein, somit war die Synthese erfolgreich.

6.2.2 Ugelstad Synthese

Das Polystyrol-Latex, das nach dem *Goodwin* Verfahren hergestellt wurde, diente als Ausgangssubstanz zur Darstellung poröser vernetzten Polymerkörper. Mit dem *Ugelstad*-Verfahren wurde die Quellsfähigkeit dieser Polymerkörper erhöht, dabei sind kleinere sphärische Polystyrolpartikel in der Größenordnung von 200-500 nm entstanden. Außerdem ist die monodisperse Struktur der einzelnen Polystyrolkugeln komplett verschwunden und es ist ein poröses Bulkmaterial entstanden (s. *Abbildung 5.16*). Laut der Theorie (s. Kapitel 2.6.2) sollten durch die Quellung ca. 4-10 μm große PS-Kugel entstehen, dies ist hier aber nicht der Fall. Ein möglicher Grund dafür wäre, dass die empfindlichen PS-Kugeln während des Quellvorganges z. B. durch das evtl. starke Rühren zerplatzt sind oder ein weiterer Grund wäre, dass bei der Präparation der Probe für REM die sensiblen Partikel zu Bruche gingen. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie Porengrößenverteilung und Porenvolumen des hergestellten Polymers bestätigten, dass ein poröses Polymer entstanden ist. Die BET-Oberfläche lag bei $139 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen im Messbereich von 1-140 nm bei 0,24 ml/g. Das synthetisierte Polymer besaß im Analysenbereich hauptsächlich Meso- und Makroporen (Gesamtanteil von 87 %).

6.2.3 Imprägnierung mit Titandioxid-Nanopartikel

Als Nächstes wurde das poröse Polymer mit den Titandioxid-Ethanol-Dispersionen (zweimal mit 1 %-igen und einmal mit 4 %-igen) imprägniert, so dass insgesamt drei Nanokomposite mit dem theoretischen Nanopartikelanteil von 4 %, 12 % und 13 % entstehen sollten.

Auf den REM-Aufnahmen (s. *Abbildung 5.18*) sehen drei Nanokomposite gleich aus. Die TiO_2 NP sind auf den REM-Aufnahmen leider nicht zu erkennen. Es liegt aber wahrscheinlich daran, dass beim Rastern der Nanokompositoberfläche mit dem Elektronenstrahl die anorganischen „schweren“ NP in die vergleichsweise „weiche“ Polymermatrix einsinken und somit von der dargestellten Oberfläche verschwinden. Die NP konnten durch die TG-Untersuchung dennoch indirekt im Polymer nachgewiesen werden. Allerdings stimmte die experimentell bestimmte NP-Beladung nur für das erste Nanokomposit überein. Bei den beiden anderen Proben war die experimentell bestimmte NP-Beladung deutlich größer als die theoretische. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass eine heterogene NP Verteilung innerhalb des Polymers vorliegt. Eine mögliche Ursache dafür wäre, dass beim Verdampfen des Lösungsmittels (= Dispersionsmedium für NP) die einzelnen Nanopartikel aufeinander treffen und große Agglomerate bilden. Somit entstehen NP-reiche sowie NP-arme Bereiche im Polymer.

$$S = \frac{A}{m} = \frac{A}{\rho \cdot V} \quad (6.3)$$

mit S = BET-Oberfläche, A = Innere Oberfläche, m = Masse, ρ = Dichte, V = Volumen

Die BET-Oberfläche des ersten Nanokomposits lag bei $173 \text{ m}^2/\text{g}$, dies entspricht einer Vergrößerung der gesamten BET-Oberfläche um 31 %, im Vergleich zum reinen Polymer ($139 \text{ m}^2/\text{g}$). Dieses Ergebnis ist etwas überraschend, weil durch die Zugabe von NP die spezifische Oberfläche theoretisch kleiner werden sollte. Die BET-Oberfläche wird in m^2/g (s. Gleichung 6.3) angegeben, dabei muss man die Dichte vom Titandioxid NP (Rutil: $4,24 \text{ g/cm}^3$ und Anatas: $3,9 \text{ g/cm}^3$ ^[151]) berücksichtigen, diese ist fast viermal größer als vom reinen Polystyrol mit $1,04\text{-}1,08 \text{ g/cm}^3$ ^[152]. Das bedeutet, dass bei gleich bleibender Masse (Einwaage des zu testenden Stoffes) das zu testende Volumen bei TiO_2 viermal kleiner als bei PS ist. Also wenn von dem theoretischen NP-Anteil von 12 % ausgegangen wird, kann eine BET-Oberfläche von ca. $130 \text{ m}^2/\text{g}$ erwartet werden. Dieses Ergebnis weist erneut auf die Heterogenität des Nanokomposites daraufhin. Für die Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche wurden nur ca. 100 mg der Probe verwendet und somit höchstwahrscheinlich der NP-arme Polymerbereich berücksichtigt. Das gilt aber nur, wenn die NP komplett im Polymer eingeschlossen sind (s. REM-Aufnahmen), ist allerdings die äußere Oberfläche der NP zugänglich, dann tragen sie zu einer Vergrößerung der spezifischen BET-Oberfläche bei, dies wiederum würde den größeren Wert für BET-Oberfläche erklären. Oder es konnten durch die Verdampfung des Lösungsmittels (= Dispersionsmedium für NP) die bestehenden Poren (Hohlräume) im Polymer erweitert werden und somit zur Erhöhung der gesamten BET-Oberfläche beitragen.

Das zweite und das dritte Nanokomposit hatten mit ca. $110 \text{ m}^2/\text{g}$ eine ähnliche BET-Oberfläche, dies entspricht einer Verkleinerung der gesamten BET-Oberfläche um 21 %, im Vergleich zum reinen Polymer ($139 \text{ m}^2/\text{g}$) und dies wiederum stimmt mit der Theorie überein. Der Anteil der Mikroporen im Vergleich zum reinen Polymer ist geringfügig von 13 % auf 10 % gesunken. Dieses Ergebnis könnte darauf hinweisen, dass die NP sich in den Poren ablagern und somit den Anteil an den Mikroporen verkleinern. Das Porenvolumen im Messbereich von 1-140 nm war bei alle drei Proben ähnlich und lag im Durchschnitt bei $0,36 \text{ ml/g}$, damit war es um 50 % größer als im reinen Polymer ($0,24 \text{ ml/g}$). Das bedeutet, dass durch die Zugabe der NP, das Porenvolumen um 50 % im Vergleich zum reinen Polymer erhöht werden konnte.

6.3 Pickering Emulsionspolymerisation

6.3.1 Vergleich der unterschiedlichen P90 und P25 TiO₂-Nanopartikel-Konzentrationen während der Synthese

In mehreren Experimenten wurden TiO₂ P25 und TiO₂ P90 Nanopartikel mit einander verglichen bezüglich deren Eignung als Synthesepartner während der Pickering Emulsionspolymerisation. Außerdem sollten durch die gezielte Erhöhung der NP-Konzentration während der Synthese die optimalen Bedingungen bezüglich der Beladung sowie der Verteilung der Nanopartikel und der Ausbeute im Nanokomposit ermittelt werden.

In der ersten Versuchsreihe wurde Styrol als Monomer verwendet. Während dieser Versuchsreihe wurde der theoretische Anteil an TiO₂ Nanopartikel im Polymer von 7 % auf 17 % und dann auf 29 % erhöht. Die Überlegung dabei war durch die Erhöhung der NP-Konzentration auch die NP-Beladung der Nanokomposite zu erhöhen. Allerdings zeigten die experimentell bestimmten Werte andere Ergebnisse, wobei die Tendenz für P90 und P25 NP gleich war. Der experimentell bestimmte NP-Anteil für die Nanokomposite mit der theoretischen NP-Beladung von 7 % war, laut Ergebnissen der EA, fast doppelt so hoch und lag bei 12 % (P90) und 13 % (P25). Die Ergebnisse der TGA zeigten für diese Nanokomposite einen noch viel größeren NP-Anteil, dieser lag für P90 NP bei 18 % und für P25 NP sogar bei 37 %. Es liegt wahrscheinlich daran, dass durch den relativ kleinen NP-Anteil (0,4 %) eine sehr stabile NP-Dispersion entstanden ist. D. h., dass während der Synthese die Emulsion durch die Wechselwirkung der NP untereinander zusätzlich stabilisiert wurde (vgl. Kapitel 2.5.1) und somit wenige PS-Kugeln (PE 011: Ausbeute = 44 %), dafür aber mit einer höheren NP-Beladung entstanden sind. Auch für die Nanokomposite mit der theoretischen NP-Beladung von 17 % lag der experimentell bestimmte Wert etwas höher (P90: 19-23 %, P25: 25-29 %). Allerdings bei den Nanokompositen mit dem theoretischen NP-Anteil von 29 % war die mittels TGA experimentell bestimmte NP-Beladung deutlich kleiner und lag bei 6 % (P25) und 7 % (P90). Es lag wahrscheinlich daran, dass die 2 %-ige NP-Dispersion durch die Temperaturerhöhung, die zur Steigerung der Brownschen Molekularbewegung führte, instabil wurde. D. h., dass die NP durch häufiges aufeinanderstoßen bevorzugt NP-Agglomerate bildeten und somit viel weniger NP die Styrol-Grenzfläche stabilisierten.

Generell zeigten die P90 Nanokomposite ähnliche Messergebnisse bezüglich der Ausbeute, der spezifischen BET-Oberfläche, des Porenvolumens sowie der Porenverteilung. Die Ausbeute lag bei 77-80 %, die BET-Oberfläche bei 28-39 m²/g und das Porenvolumen im

Analysenbereich < 140 nm bei 0,1-0,2 ml/g. Die drei Proben sahen gleichermaßen aus: es ist ein relativ poröses Polymer entstanden, das sich aus kleinen Polystyrolpartikeln zusammensetzt; die NP waren auf diesen Aufnahmen nicht zu erkennen. Das bedeutet, dass die kleinen P90 NP nicht in der Lage waren, die Styrolmicellen während der Synthese ausreichend zu stabilisieren, damit sphärische Nanokomposite entstehen konnten. Somit war auch keine homogene Verteilung der Nanopartikel im Polymer gewährleistet. Aus diesem Grund waren diese Nanokomposite für die weiteren Pyrolyseexperimente unerheblich.

Anders als mit P90 NP sind mit P25 NP sphärische Nanokomposite (s. *Abbildung 5.22*) entstanden. Dies stimmt mit der Theorie überein, dass die Adsorptionsenergie mit dem Partikelradius zunimmt (vgl. Kapitel 2.5.1). Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Nanokomposite eine unterschiedliche Morphologie aufweisen. PE 011 lieferte größere ca. $100\text{ }\mu\text{m}$ große Polystyrolpartikeln, die mit wenigen NP dekoriert waren. Laut den TGA-Ergebnissen lag der NP-Anteil in dieser Probe bei 37 %, dies führt zu einem größeren PS-Partikeldurchmesser (s. Kapitel 2.5.1). Bei PE 009 ließ sich der sphärische Charakter eher erahnen, als erkennen. Es sind ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ große Strukturen entstanden, die mit NP vollständig bedeckt waren. Das letzte Nanokomposit (PE 010) dieser Testreihe bestand aus kleinen Polystyrolkugeln (ca. $10\text{ }\mu\text{m}$), die mit NP-Clustern bedeckt waren.

Zusammengefasst hatte die NP-Konzentration während der Emulsionspolymerisation nur bei P25 NP Einfluss auf die Ausbeute und die Morphologie des Endproduktes. Bei P90 NP war da kein Zusammenhang zu erkennen, weil die Synthese misslungen ist (s.o.). Wurde eine 0,4 %-ige P25 NP-Dispersion verwendet, so dass der theoretische NP-Anteil im Polymer ca. 7 % entsprach, entstanden $100\text{ }\mu\text{m}$ Nanokomposite, die nur mit wenigen NP bedeckt waren. Die Ausbeute war mit 44 % im Vergleich zu den anderen Proben eher gering. Das liegt daran, dass die Anzahl der in der Dispersion vorhandenen NP nicht ausreichend war, um die komplette Menge an dem Styrol zu stabilisieren. Wobei laut den Berechnungen (s. *Anhang 9.4*) unter der Annahme, dass die komplette Menge an dem Styrol umgesetzt wird und es entstehen $20\text{ }\mu\text{m}$ große PS-Kugel, die komplett mit einer Monoschicht der NP bedeckt sind, liegen die NP während der Synthese im Überschuss vor. Das Verhältnis für P25 NP zum Monomer entspricht 4:1 (theor. Anteil = 7 %) bzw. 9:1 (theor. Anteil = 17 %) und 18:1 (theor. Anteil = 29 %). Bei der ersten Probe (theor. Anteil = 7 %) entstanden nur wenige vergleichsweise große Nanokomposit-Partikel. Wurde die NP Konzentration während der Synthese erhöht, vergrößerte sich die Ausbeute auf ca. 86 % und es entstanden ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ kleine Nanokomposite. Allerdings wurde zwischen der 1 %-igen und der 2 %-igen P25 NP-Dispersion kein Unterschied

bezüglich der Ausbeute, Morphologie oder dem NP-Anteil festgestellt. Der NP-Anteil mit der theoretischen Beladung von 29 % war sogar deutlich kleiner, als bei der Probe mit dem theoretischen NP-Anteil von 17 %. Das bedeutet, dass wenn die Oberfläche der Styrolmicelle mit einer gewissen Anzahl an NP stabilisiert ist, die weitere Erhöhung der NP-Konzentration zu keiner weiteren Erhöhung des NP-Anteils führt. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Experimente (s. Kapitel 5.3.3) eine 1 %-ige NP-Dispersion eingesetzt, so dass der theoretischen NP-Anteil im Polymer ca. 17 % entsprach.

6.3.2 Vergleich der unterschiedlichen P90 und P25 TiO₂-Nanopartikel-Konzentrationen während der P(S-co-VPS)-Synthese

Innerhalb der zweiten Vergleichsreihe (P90 vs. P25) wurde eine Mischung aus 50 % Styrol und 50 % Vinylphosphonsäure (VPS) als Monomer verwendet. Die funktionellen Gruppen der Vinylphosphonsäure sollten die Beladung der Polymere an Nanopartikel erhöhen. Dabei sollten noch mehr TiO₂ NP durch Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindung) mit den polaren Hydroxygruppen der VPS, an die Comonomeroberfläche angezogen und somit ins Nanokomposit eingebaut werden.

Anders als bei reinem Styrol sind auch mit P90 NP durch die Zugabe von VPS sphärische Nanokomposite entstanden. Es lag daran, dass durch die Zugabe der VPS der Kontaktwinkel der dispersen Phase verkleinert wurde, somit hatten die NP eine größere Berührungsstelle und konnten die Emulsion besser stabilisieren. In den früheren Studien^[153] wurde bereits gezeigt, dass durch den 10 % VPS Anteil der Kontaktwinkel von 87 ° (PS) auf 54 ° verkleinert wird. Bei diesen Experimenten wurde versucht den Kontaktwinkel der NP zu bestimmen, dies ist allerdings nicht so trivial. Dafür wurde eine 10 %-NP-Ethanol-Dispersion mehrmals nacheinander auf ein Silizium-Wafer aufgetragen und getrocknet. Der Kontaktwinkel der TiO₂-Nanopartikel auf einem Silizium-Wafer betrug 10 °. Dieser Wert entspricht dem Wert aus der Literatur^[154] und zeigt, dass es sich bei TiO₂-Nanopartikeln um extrem polare Teilchen handelt. Die Adsorptionsenergie hängt von dem Kontaktwinkel zwischen den beiden Phasen ab. Laut Literatur^[64,74] werden die Emulsionen am besten bei $\theta = 90^\circ$ stabilisiert, d.h. je weiter der Kontaktwinkel von diesem Wert entfernt ist, desto schlechter ist eine Emulsion stabilisiert (vgl. Kapitel 2.5.1). Somit sind die T805 NP viel besser für die Pickering Emulsionspolymerisation geeignet.

Insgesamt zeigten die P90 und P25 NP ähnliche Tendenzen bezüglich Ausbeute, Morphologie und BET-Oberfläche. Durch die Verwendung einer 0,4 %-igen Dispersion (theor. NP-Anteil

im Polymer ca. 7 %), entstanden ca. 6 μm große Nanokomposite, die mit wenigen NP bedeckt waren. Daneben war die Ausbeute mit 30-45 % im Vergleich zu den anderen Proben eher gering. Wie auch in der Testreihe davor (reines PS) lag es daran, dass die Anzahl der in der Dispersion vorhandenen NP nicht ausreichend war, um die komplette Menge an dem Monomer zu stabilisieren. Aus diesem Grund entstanden vergleichsweise nur wenige Nanokomposite mit einem deutlich größeren NP-Anteil im Polymer (22-23 %), als angenommen (7 %). Durch die Erhöhung der NP Konzentration während der Synthese, vergrößerte sich die Ausbeute (Ausnahme: PE016 und PE017, P90-NP-Testreihe) sowie die Größe der Nanokomposite. Durch den Einsatz einer 1 %-igen NP-Dispersion (theor. NP-Anteil im Polymer ca. 17 %), entstanden ca. 6 μm große Nanokomposite. Und durch die Verwendung einer 2 %-igen NP-Dispersion (theor. NP-Anteil im Polymer ca. 29 %), entstanden ca. 10 μm große Nanokomposite. In dieser Reihenfolge stieg auch der Anteil an den NP auf der Polymeroberfläche, besonders in der P25-Testreihe wurde dieser Effekt sehr deutlich (s. *Abbildung 5.26*). Das bedeutet, je mehr NP sich in der Dispersion befinden, desto größer wird der Durchmesser der entstandenen Nanokomposite und umso mehr NP befinden sich an der Polymeroberfläche. Genau diesen Effekt sollte die NP-Konzentrationserhöhung während der Synthese bewirken. Diese Tatsache wurde durch die TGA bestätigt (Ausnahme: PE016 und PE017, P90-NP-Testreihe). Es gibt zwei weitere Parameter, die für die P90 und P25 Nanokomposite übereinstimmend waren. Das sind das Porenvolumen mit ca. 0,1 ml/g sowie die Porengrößenverteilung mit 95 % (P90) und 91 % (P25) der Meso- und Makroporen.

P25 NP ergaben gleichmäßig sphärische und einheitlichere Nanokomposite, als P90 NP (kraterartige sphärische Strukturen). Auch die Anzahl der P25 NP auf der Polymeroberfläche war deutlich größer als bei P90 NP. Allgemein ist der NP-Anteil im Polymer bei P(S-co-VPS)-Kompositen geringfügig größer, als im reinen Polystyrol, dafür ist die BET-Oberfläche deutlich kleiner. Die entstandenen BET-Oberflächen waren teilweise um rund 1/3 kleiner als bei den Polystyrol-Kompositen. Aus diesem Grund wurden diese Proben für die weitere Pyrolyseexperimente nicht verwendet, da das Interesse an einem Endprodukt mit einer großen BET-Oberfläche lag.

6.3.3 Vergleich der P90 und P25 TiO₂-Nanopartikel während der P(S-co-M)-Synthese

Innerhalb der dritten Vergleichsreihe (P90 vs. P25) sollten drei weitere Copolymere mit Vinylphosphonsäure-dimethylester (VPSDME), 1,4-Cyclohexandimethanol-monovinylether (CDMMVE) und 4-Hydroxybutylvinylether (HBVE) getestet werden, um die optimalen

Bedingungen bezüglich der Beladung sowie Verteilung der Nanopartikel und der Ausbeute des Nanokomposites zu ermitteln. Der theoretische Anteil an TiO₂ Nanopartikel im Polymer lag bei diesen Experimenten bei 17 %, die Zusammensetzung war 50 % Styrol und 50 % Comonomer.

Allgemein lieferten die Copolymere im Vergleich zum Polystyrol kleinere Ausbeuten. Das liegt unter anderem an der Löslichkeit dieser Monomere im Wasser. Die Löslichkeit eines Stoffes ist relativ und bezieht sich auf die Menge des maximal gelösten Stoffes in einem Medium (meistens Wasser) und muss daher für jeden Stoff einzeln bestimmt werden. Im Allgemeinen wird ungefähr ab 0,01 mol/l von einer Löslichkeit ausgegangen.^[155] Die Feststoffe werden in schwerlösliche (unter 0,1 mol/l), mäßig lösliche (zwischen 0,1 mol/l und 1 mol/l) sowie leicht lösliche (ab 1 mol/l unterteilt).^[156] Laut dieser Definition wird die Löslichkeit in mol/l angegeben, in der Literatur ist diese jedoch in g/l angegeben (s. *Tabelle 6.5*). Mit den *Formeln 6.1* und *6.2* (s. Kapitel 6.2.1) kann die Massenkonzentration in die Stoffmengenkonzentration umgerechnet werden (s. *Tabelle 6.5*).

Tabelle 6.5: Löslichkeit der verwendeten Monomere.

Monomer	Molmasse [g/mol]	Löslichkeit in Wasser [g/L]	Löslichkeit in Wasser [mol/L]	Ausbeute [%]	
				P25 NP	P90 NP
VPDME	136,09	≥ 1 ^[157,158]	≥ 1	55	73
HBVE	116,15	75 ^[159]	0,65	57	43
CDMMVE	170,25	3,7 ^[157]	0,02	70	72
Styrol	104,15	0,24 ^[160]	0,002	88	77

Aus der *Tabelle 6.2* wird ersichtlich, dass mit der zunehmenden Löslichkeit des Monomers die Ausbeute an dem Nanokomposit abnimmt (Ausnahme: PE 020).

Der mittels TGA bestimmte NP-Anteil der Polymere stimmte nur für die Testreihe mit den P25 NP (PE 019, PE 021 und PE 023) in etwa mit dem theoretischen überein. Innerhalb der P90-NP-Versuchsreihe waren für PE 022 (32 %) und PE 024 (29 %) die experimentell bestimmten Werte zu groß und für PE 020 (12 %) wiederum zu klein.

Mit P25 und P90 NP entstanden ca. 20 µm gleich große Nanokomposite. Der einzige Unterschied bestand darin, dass P25 NP wieder einheitlichere sphärische Nanokomposite ergaben und mit P90 NP eher kraterartige sphärische Strukturen entstanden.

P90 NP ergaben eine Porengrößenverteilung mit 94-96 % der Meso- und Makroporen. Durch die Verwendung der P25 NP entstanden deutlich mehr Mikroporen (Meso- und Makroporen:

71-75 %). Das Porenvolumen war bei diesen Proben mit ca. 0,1-0,2 ml/g gleich. Die entstandenen BET-Oberflächen waren deutlich kleiner als bei den Polystyrol-Kompositen. Aus diesem Grund wurden auch diese Proben nicht für die weitere Pyrolyseexperimente verwendet, da es das Ziel ist, ein Endprodukt mit einer großen BET-Oberfläche zu erzeugen.

6.3.4 Zusammenfassung der P(S-co-M)-Synthese

Durch den direkten Vergleich der P90 und P25 NP während der Synthese wird ersichtlich, dass die ca. 20-25 nm große P25 NP, besser als etwas kleinere P90 NP (ca. 10-15 nm) für die Pickering Emulsionspolymerisation geeignet sind. P90 NP sind zu klein, um die Styrolmicellen während der Synthese ausreichend zu stabilisieren; aus diesem Grund entstehen mit reinem Styrol keine sphärischen Nanokomposite. Mit P25 NP gelingt hingegen diese Synthese. Die Erhöhung der NP-Konzentration während der Emulsionspolymerisation hat nur mit P25 NP Einfluss auf die Ausbeute und die Morphologie des Endproduktes. Mit P90 NP ist da kein Zusammenhang zu erkennen.

Durch die Zugabe von den Comonomeren mit polaren funktionellen Gruppen wurden mit P90 NP sphärischen Strukturen erzielt. Bemerkenswert ist, dass die Größe einzelner P25-NP-Copolymer-Komposite identisch mit den P90-NP-Copolymer-Kompositen ist. VPS lieferte mit 6 μm die kleinste NP-PS-Komposite. VPSDME, CDMMVE und HBVE ergaben mit 20 μm gleich große NP-PS-Komposite. Durch die Zugabe von Comonomeren steigt auch der NP-Anteil (Ausnahme: VPSDME) im Polymer im Vergleich zu reinem Polystyrol und liegt somit zwischen 18-32 %. Umgekehrt verringert sich die spezifische BET-Oberfläche durch die Comonomer-Zugabe. Diese sinkt von 34 m^2/g (Durchschnittswert für reines PS) auf 11-31 m^2/g (Copolymere). Anders als bei P90 NP führt die Zugabe der Comonomeren mit den polaren funktionellen Gruppen bei P25 NP zu keinem positiven Resultat. Werden die Copolymere mit dem theor. NP-Anteil von 17 % untereinander verglichen, wird ersichtlich, dass die Ausbeute an dem gewünschten Produkt, der NP-Anteil sowie die spezifische BET-Oberfläche kleiner sind als beim reinen Polystyrol.

Allgemein wird erkennbar, dass die Erhöhung des NP-Anteils von 7 % auf 17 % auch zur Erhöhung der Ausbeute an dem gewünschten Produkt führt. Die Erhöhung des NP-Anteils von 17 % auf 29 % führt zur minimalen Vergrößerung der Ausbeute, jedoch zu keiner Erhöhung des NP-Anteils im Polymer. Das bedeutet, dass die bestmögliche Zusammensetzung der Nanokomposite in dieser Testreihe, für die Nanokomposite mit dem theor. NP-Anteil von 17 %

erreicht wurde. Aus diesem Grund wurden für die weiteren Pyrolyseexperimente (s. Kapitel 5.5.2) die P25-NP-PS-Komposite mit dem theor. NP-Anteil von 17 % verwendet.

6.4 Monolith Synthese

6.4.1 Monolith-Synthese ohne Nanopartikel

Als Erstes wurden Monolithe ohne NP-Zusatz synthetisiert, Anhand dieser Ergebnisse sollte die Reproduzierbarkeit bereits von *Santora et. al*^[143] in der Literatur beschriebenen Monolithe überprüft werden. Als Monomer wurden DVB oder eine Mischung aus 50 % DVB und 50 % S und als Porogen sieben unterschiedliche Lösungsmittel (s. *Tabelle 6.6*) eingesetzt.

Tabelle 6.6: Vergleich der Ergebnisse der Monolith Synthesen ohne NP.

Probe	Monomer	Porogen	BET [m ² /g]	Literatur ^[143] BET [m ² /g]
M 013	100 % DVB	Toluol	609	810
M 015	100 % DVB	DMF	542	755
M 021	100 % DVB	THF	490	820
M 019	100 % DVB	<i>n</i> -Hexan	317	515
M 016	50 % DVB / 50 % S	DMF	231	410
VT 5	100 % DVB	2-Butanol	195	-
M 020	50 % DVB / 50 % S	<i>n</i> -Hexan	134	220
M 017	100 % DVB	Acetonitril	122	375
VT 6	50 % DVB / 50 % S	2-Butanol	89	-
M 018	50 % DVB / 50 % S	Acetonitril	25	115
M 014	50 % DVB / 50 % S	Toluol	15	310
M 023	100 % DVB	Methanol	2	1
M 024	50 % DVB / 50 % S	Methanol	2	1
M 022	50 % DVB / 50 % S	THF	1	0

Die erhaltenen Ergebnisse sowie die Ergebnisse aus der Literatur sind in der *Tabelle 6.6* zusammengefasst. Die größte BET-Oberfläche lässt sich mit 100 % DVB und in Toluol, DMF und THF erzielen. Wird als Monomer eine Mischung aus 50% DVB und 50 % S verwendet, entstehen andersrum mit Toluol und THF die kleinsten BET-Oberflächen. Die extrem niedrige BET-Oberfläche der DVB/S-Komposite mit Toluol als Porogen, beruht im Vergleich zu DVB auf der Löslichkeit des Styrols im Toluol. Das bedeutet, dass zunächst verstärkt Polymere auf Basis von DVB entstehen, weil sich das Styrol bzw. die Polystyrolketten mit beginnender Keimbildung von Polymeren auf Styrol-Basis anfangs der Synthese in der Lösung befinden (vgl. Kapitel 2.4.3). Diese Tatsache führt dazu, dass die Viskosität vom Porogen steigt und somit das Lösungsmittel nicht in hohem Maße in die vernetzten Keime aus DVB-Monomeren eindringen kann, sodass eine Porenbildung ausbleibt. Außerdem fällt auf, dass die Alkohole

(Methanol und Butanol) im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln eher kleinere BET-Oberflächen ergeben. Der Grund dafür ist, dass im Gegensatz zu DVB, eine frühere Phasenseparation stattfindet und fast gar keine Poren entstehen. Generell konnten in dieser Arbeit im Vergleich zur Literatur kleinere BET-Oberflächen generiert werden. Allerdings stimmt die Tendenz im Wesentlichen überein (Ausnahme: M 021, M 017 und M 014). Der einzige Unterschied bei der Durchführung der Synthese lag darin, dass das Monomer nicht unter Vakuum (Glovebox) sondern im Abzug abgefüllt wurde. Dadurch konnte der Sauerstoff in die Gläschen gelangen und bei der Synthese als Radikalfänger agieren, d.h. es entstehen weniger Monomerradikale. Dies führt zu weniger Polymerisationskeimen und somit zu einer kleineren BET-Oberfläche.

6.4.2 Vergleich der P25 und T 805 TiO₂-Nanopartikel während der Monolith Synthese

Durch die Monolith Synthese sollten Nanokomposite mit einer besonders großen BET-Oberfläche ($> 300 \text{ m}^2/\text{g}$) erzielt werden. Für die Herstellung dieser porösen Nanokomposite wurden zuerst sieben Lösungsmittel (s. *Abbildung 5.33*) als Porogen verwendet. Als Monomer wurden DVB oder eine Mischung aus 50 % DVB und 50 % S eingesetzt. Außerdem sollten innerhalb dieser Versuchsreihe hydrophile P25 NP mit den hydrophobierten T805 NP verglichen werden.

Tabelle 6.7: Vergleich der Ergebnisse der Monolith Synthesen mit P25 und T805 NP.

Monomer	Porogen	BET [m^2/g] ohne NP	BET [m^2/g] mit P25 NP	BET [m^2/g] mit T805 NP
100 % DVB	Toluol	609	275	510
100 % DVB	DMF	542	95	-
100 % DVB	THF	490	101	-
100 % DVB	<i>n</i> -Hexan	317	345	-
50 % DVB / 50 % S	DMF	231	61	-
100 % DVB	2-Butanol	195	115	-
50 % DVB / 50 % S	<i>n</i> -Hexan	134	100	-
100 % DVB	Acetonitril	122	475	-
50 % DVB / 50 % S	2-Butanol	89	46	-
50 % DVB / 50 % S	Acetonitril	25	2	-
50 % DVB / 50 % S	Toluol	15	3	1
100 % DVB	Methanol	2	2	-
50 % DVB / 50 % S	Methanol	2	3	-
50 % DVB / 50 % S	THF	1	0	-

In der *Tabelle 6.7* sind die Ergebnisse der Monolith-Synthese ohne und mit P25 sowie T805 NP zusammengefasst, wobei für die T805 NP nur Toluol und 2-Ethyl-1-Butanol (nicht in der

Tabelle aufgeführt) als Porogen verwendet wurden. Durch die Zugabe der NP konnten insgesamt kleinere BET-Oberflächen (Ausnahme: 100 % DVB + *n*-Hexan und 100 % DVB + Acetonitril), als ohne erzielt werden. Es liegt wahrscheinlich daran, dass durch die inhomogene NP-Verteilung im Komposit (s. Kapitel 5.4.2), wobei diese für die BET-Messung gut vermischt wurden, sich in den Poren vom PS absetzen und somit die BET-Oberfläche verringern. Außerdem nahm die BET-Oberfläche in einer anderen Reihenfolge, als ohne NP zu.

Allgemein lassen sich durch den Einsatz verschiedener Monomierzusammensetzungen (DVB bzw. 50 % DVB 50 % S), in Kombination mit unterschiedlichen Lösungsmittel, verschiedene große BET-Oberflächen erzielen. Generell zeigten die Nanokomposite aus reinem DVB die höchsten BET-Oberflächen. Diese lagen mit P25 NP zwischen 2 m²/g (Methanol) und 475 m²/g (Acetonitril) und mit T805 NP zwischen 346 m²/g (2-Ethyl-1-Butanol) und 510 m²/g (Toluol). Wurden 50 % des DVB durch 50 % S ersetzt, sank insgesamt die resultierende BET-Oberfläche. Diese lag mit P25 NP zwischen 0 m²/g (THF) und 100 m²/g (*n*-Hexan) und mit T805 NP zwischen 1 m²/g (Toluol) und 114 m²/g (2-Ethyl-1-Butanol). Es fällt auf, dass für T805 NP und das Monomergemisch aus DVB und S mit Toluol, als Porogen eine Oberfläche von nur 1 m²/g erzielt wurde. Dabei zeigten die T805 Nanokomposite aus DVB eine deutlich größere spezifische BET-Oberfläche (510 m²/g).

Visuell war jeweils nur ein Nanokomposit pro NP-Typ homogen (s. *Abbildung 6.3*). Für P25 NP lieferte die Zusammensetzung aus 100 % DVB und 2-Butanol (P5) ein einheitliches Nanokomposit. Für T805 NP setzte sich das homogene Nanokomposit aus 100 % DVB und 2-Ethyl-1-Butanol (P13) zusammen.



Abbildung 6.3: Fotoaufnahmen der stabilen Monolith-Komposite: P5 (links) und P13 (rechts).

Durch die inhomogene NP-Verteilung im Polymer lieferte die TGA einen deutlich größeren NP-Anteil als angenommen, dieser lag im Durchschnitt bei 5-6 %.

Allgemein geht aus den Ergebnissen dieser Testreihe hervor, dass mit zunehmendem Vernetzer-Anteil (DVB), höhere BET-Oberflächen erzielt werden. Das bedeutet, dass die bei der

Polymerisation entstehenden Polymerkeime zu einem früheren Zeitpunkt viel stärker vernetzt werden und somit auch kleinere Poren entstehen. Durch die Zugabe vom Monomer (Styrol) wird das Quellvermögen der Keime in der Lösung abgeschwächt. Dies führt wiederum zur Herabsetzung der Wachstumsgeschwindigkeit der Keime.^[102]

6.4.3 Auswahl der Lösungsmittelgemische als Porogen

Da reine Lösungsmittel fast ausschließlich zu inhomogenen Nanokompositen führten (Ausnahme: P5 und P13), sollten Lösungsmittelgemische als Porogen eingesetzt werden. Dabei sollte ein Lösungsmittel die Stabilität der TiO₂-NP-Dispersion während der Synthese leisten und das andere Lösungsmittel war für die Porosität des Nanokomposites verantwortlich. Diese Lösungsmittelgemische wurden durch Betrachtung der Hansen-Parameter von den verwendeten Titandioxid-Nanopartikeln (P25 und T805) als auch von den genutzten Monomeren ausgesucht (s. Kapitel 5.4.3). Bei Betrachtung der HSP dieser Lösungsmittel konnte anhand der *RED*-Werte die Reihenfolge in Bezug auf erzielbare Porosität und Dispergierbarkeit der Nanopartikel abgeschätzt werden. Allgemein bedeutet das: ein kleinerer *RED*-Wert sollte zu einer besseren Dispergiereigenschaften bzw. einer höheren Porosität führen. Daraus resultiert, dass ein gutes Dispersionsmedium bzw. Porogen ein *RED* < 1 besitzen sollte. In Anbetracht der Dispergiereigenschaften hat sich jedoch im Kapitel 5.1.3 gezeigt, dass auch *RED* > 1 zu stabilen Dispersionen führen können.

In Bezug auf die Eigenschaften als Dispersionsmedium sollte demnach die mittlere Nanopartikelgröße für die P25 NP in der folgenden Reihenfolge: 2-Propanol-Toluol (*RED* = 1,34-1,44), 2-Butanol-Toluol (*RED* = 1,39-1,50) und DMAc-Toluol (*RED* = 1,41-1,61) zunehmen (s. *Tabelle 5.28*). Diese Annahme konnte durch die DLS-Messungen bestätigt werden: 2-Propanol-Toluol (82 nm), 2-Butanol-Toluol (152 nm) und DMAc-Toluol (194 nm). Für T805 NP wurde nur ein Lösungsmittelgemisch aus 50 % 2-Butanol und 50 % Toluol ausgewählt und getestet. Dabei lag die mittlere Partikelverteilung bei 202 nm.

Bezüglich der Porosität des Nanokomposites bzw. Eignung als Porogen, ergab sich folgende Reihenfolge: 2-Butanol-Toluol (0,48), DMAc-Toluol (0,52) und 2-Propanol-Toluol (0,56). Für P25 NP stimmte diese Reihenfolge für Polymere aus DVB (2-Butanol-Toluol = 476 m²/g und 2-Propanol-Toluol 464 m²/g) überein. Für Polymere aus DVB/S (2-Butanol-Toluol = 143 m²/g und 2-Propanol-Toluol 153 m²/g) bzw. DVB/VBS (2-Propanol-Toluol = 55 m²/g und DMAc-Toluol 0 m²/g) ergab sich eine andere Reihenfolge. Dies liegt daran, dass Styrol im Toluol gelöst wird (s.o.) und VBS umgekehrt schlecht löslich ist.

Bezüglich der Homogenität der Proben, ergab bei den P25 NP nur die Probe mit der Zusammensetzung: 50 % DVB 50 % VBS und 2-Propanol-Toluol-Gemisch ein homogenes Nanokomposit (s. *Abbildung 5.53*). Das bedeutet, dass bei allen anderen Proben die P25 NP während der Synthese sedimentierten. Mit T805 NP und 2-Butanol-Toluol entstanden hingegen nur homogene poröse Nanokomposite. Die BET-Oberfläche lag bei 488 m²/g (P9) bzw. bei 171 m²/g (P10).

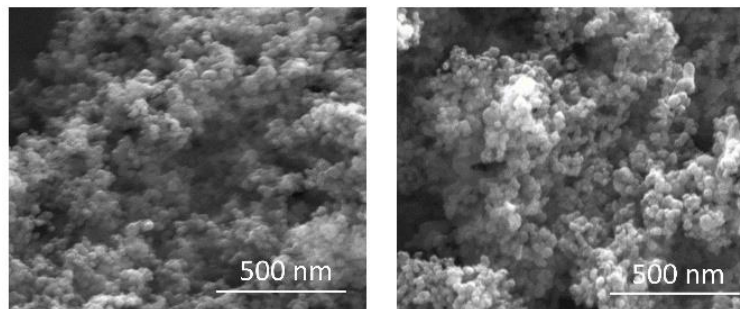


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen der Nanopartikel: P25 (links) und T805 (rechts).

Obwohl die TGA-Messungen Restmassen und Titananteile für alle Monolithe zeigten, die den größtenteils zu erwartenden Werten entsprachen, konnten mit Hilfe der REM-Aufnahmen keine Partikel aus Titandioxid identifiziert werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Nanopartikel in der porösen Struktur nicht vom Polymer zu unterscheiden sind und somit nicht zugeordnet werden können. (s. *Abbildung 6.4*). Weiterhin wäre es möglich, dass die NP in diese Polymerstruktur einsinken, sobald sie von einem Elektronenstrahl getroffen werden. Der dritte Grund dafür wäre, dass das Polymer die Nanopartikel umschließt und deswegen keine Partikel auf den REM-Aufnahmen zu sehen sind.

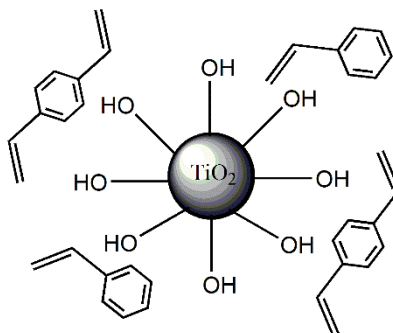
Zusammenfassend betrachtet, ergaben die T805 NP im durch HSP ausgewählten Lösungsmittelgemisch aus 2-Butanol und Toluol, die besten Ergebnisse bezüglich der Homogenität und der Porosität der Probe. Die P25 NP erzielten nur in einem (50 % 2-Propanol 50 % Toluol) von drei ausgewählten Lösungsmittelgemischen ein homogenes Nanokomposit, allerdings war die BET-Oberfläche mit 55 m²/g im Vergleich zu T805-Nanokomposite sehr gering. Außerdem wurden die P25 NP durch die Verwendung der VBS als Monomer (s. Kapitel 6.4.4) zusätzlich stabilisiert.

6.4.4 Einsatz der VBS während der Monolith Synthese für die Stabilisierung von TiO₂(P25) Nanopartikel

Zuletzt wurde die Vinylbenzoesäure (VBS) als Comonomer eingesetzt, um die TiO₂(P25) NP während der Monolith Synthese zusätzlich zu stabilisieren und die Sedimentation zu

verhindern. Dabei sollte die Säuregruppe der VBS mit den an der Oberfläche befindenden Hydroxygruppen der TiO_2 P25 NP wechselwirken und diese durch Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich im Dispersionsmedium stabilisieren (s. *Abbildung 6.5*).

P25 TiO_2 NP: keine Stabilisierung durch DVB- bzw. S-Monomere



P25 TiO_2 NP: Stabilisierung durch das VBS-Monomer

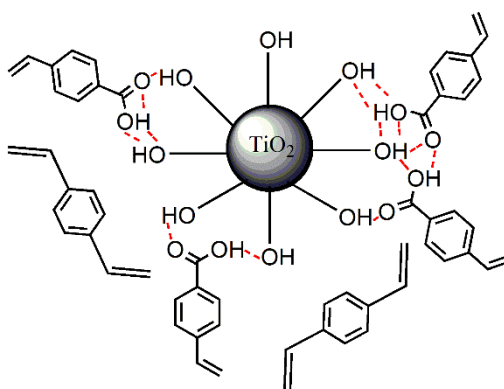


Abbildung 6.5: Das Verhalten der TiO_2 P25 NP in Abhängigkeit vom Monomertyp.

Für die Herstellung poröser Nanokomposite aus 50 % DVB und 50 % VBS wurden zwei Lösungsmittelgemische: 50 % 2-Propanol 50 % Toluol und 50 % DMAc 50 % Toluol als Porogen verwendet. P25 NP hatten in dem Gemisch aus 2-Propanol und Toluol mit 126 ± 9 nm eine etwas kleinere mittlere Partikelgröße als in dem DMAc-Toluol-Gemisch mit 194 ± 14 nm. Diese Reihenfolge stimmt mit der HSP-Vorhersage aus dem Kapitel 5.4.3 überein.

Durch Verwendung der Monomerkombination: 50 % DVB und 50 % VBS entstanden mit den P25 NP homogene Nanokomposite (s. *Abbildung 5.54*). Allerdings entstanden im Vergleich zu T805-Nanokomposite, Kompositen mit kleinen BET-Oberflächen. In dem Lösungsmittelgemisch aus 2-Propanol und Toluol generierte diese gegen Null. Ein möglicher Grund hierfür wäre die schlechtere Löslichkeit der VBS in den verwendeten Lösungsmittelgemischen. Ein schlechtes Lösungsmittel führt zu einer früheren Phasenseparation und somit zu einer geringeren BET-Oberfläche.^[102] Eine weitere Ursache für

die geringe Porosität dieser Nanokomposite könnte sein, dass die Polymerisation des reaktionsträgen VBS-Monomers erst später einsetzt. Dadurch entstehen kleine VBS-Polymerkugeln, welche dann die Poren des zuvor durch DVB gebildeten vernetzten Monomers verschließen. Ein analoger Mechanismus wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[98] Außerdem wurde bereits in anderen Arbeiten gezeigt, unter anderem bei *Santora et al.*, dass nur polare Monomere in polaren Lösungsmitteln und unpolare Monomere in Kombination mit unpolaren Lösungsmitteln hohe BET-Oberflächen erzeugen.^[143]

Zusammenfassend betrachtet, lassen sich durch den Zusatz von VBS, mit den P25 NP homogene Nanokomposite synthetisieren, allerdings sinkt dabei die Porosität der Monolithe im Vergleich zu DVB-Komposite. Alternativ wäre es möglich, die Konzentration von VBS von 50 % auf z.B. 25 % zu verringern und somit eine größere BET-Oberfläche zu erzeugen.

6.4.5 Schlussfolgerung der Monolith Synthese

Das Ziel der Monolith Synthese war es, homogene TiO₂-Komposite mit einer großen BET-Oberfläche (> 300 m²/g) herzustellen. Idealerweise sollten die NP nicht nur homogen im Polymer verteilt sein, sondern eine möglichst geringe Partikelgröße aufweisen; somit müssen bereits in der Dispersion geringe Partikeldurchmesser vorliegen.

Tabelle 6.8: Zusammenfassung der besten Ergebnisse für TiO₂(P25)-NP-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Monomer	Porogen	BET [m ² /g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
P5	100 % DVB	2-Butanol	115	0,215	6
P19	50 % DVB 50 % VBS	50 % 2-Propanol 50 % Toluol	55	0,088	4

Als NP wurden hydrophile P25 NP und hydrophobe T805 NP verwendet. Dabei haben die P25 NP den Vorteil keine Oberflächenmodifizierung zu besitzen. Aus diesem Grund wäre ein mit P25-TiO₂ NP beladener Monolith zu bevorzugen. Allerdings konnten mit P25 NP nur zwei solcher ansatzweise idealer Monolithe synthetisiert werden (s. *Tabelle 6.8*). Durch die Verwendung von 2-Butanol mit DVB und 2-Propanol-Toluol-Gemisches und 50 % DVB / 50 % VBS entstehen zwei homogene Nanokomposite. Allerdings wird hier eine vergleichsweise geringe BET-Oberfläche von 55 m²/g bzw. 115 m²/g erzielt.

Mit den hydrophoben T805-TiO₂-Nanopartikeln konnten insgesamt mehrere homogene Monolithe erzielt werden. In der *Tabelle 6.9* sind zwei Nanokomposite mit den größten BET-Oberflächen dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass durch die Verwendung von DVB und 2-

Ethyl-1-Butanol oder 2-Butanol-Toluol-Gemisches das Ziel dieser Synthese erreicht wurde. Es entstanden homogene Nanokomposite mit BET-Oberflächen $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$ (P13 = $346 \text{ m}^2/\text{g}$ und P9 = $488 \text{ m}^2/\text{g}$). Die T805 Nanopartikel weisen jedoch eine Oberflächenmodifizierung auf, die nach der Pyrolyse im Kohlenstoff-basierten TiO_2 -Komposit, als Si-Atome zurückbleiben würde. Wie bereits erwähnt, sind Fremdatome in der Kohlenstoffmatrix prinzipiell unerwünscht, da diese bei der weiteren Verwendung des Materials stören könnten. Andererseits lassen sich mit T805 NP viele homogene Nanokomposite mit einer großen BET-Oberfläche synthetisieren. Außerdem wird mit DVB, im Vergleich zu Vinylbenzoesäure, ein kostengünstigeres und besser verfügbares Monomer verwendet.

Tabelle 6.9: Zusammenfassung der besten Ergebnisse für TiO_2 (T805)-NP-Komposite der Monolith Synthesen.

Probe	Monomer	Porogen	BET [m^2/g]	Porenvolumen [ml/g]	TGA [%]
P13	100 % DVB	2-Ethyl-1-Butanol	346	0,515	6
P9	100 % DVB	50 % 2- Butanol / 50 % Toluol	488	0,933	6

In Bezug auf das Kapitel 5.4.3, in welchem eine Voraussage über die Eignung eines Lösungsmittels zur Herstellung guter Monolithe anhand der HSP diskutiert wird, lässt sich feststellen, dass die Vorhersagen allgemein erfüllt werden. Anhand der Kombination der *RED* hinsichtlich der Nanopartikelgrößenverteilung im Porogen, stimmt die theoretische mit der experimentell bestimmten Größenverteilung überein. Außerdem konnte mit P25 NP, im anhand der HSP ausgewählten Porogen (50 % 2-Propanol / 50 % Toluol), ein homogenes Nanokomposit erzielt werden. Mit T805 NP lässt sich sogar mittels der HSP ausgewählten Porogen (50 % 2-Butanol / 50 % Toluol) ein homogenes Nanokomposit mit der größten BET-Oberfläche ($488 \text{ m}^2/\text{g}$) erzielen. Das bedeutet, dass der verwendeten Vorhersage-Methode mit Hilfe der HSP ein hohes Potential zur Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels zuzuordnen ist.

6.5 Pyrolyse

Das Ziel der Pyrolyse war es ein Maximum an porösen kohlehaltigen Feststoffen (hohe Ausbeute) sowie ein hoher Kohlenstoffgehalt zu erhalten. Es wurden insgesamt Proben aus drei unterschiedlichen Synthesen: Imprägnierung mit NP, Pickering Emulsionspolymerisation und Monolith Synthese pyrolysiert und untereinander verglichen. Außerdem wurden Versuche ohne Zusatz und mit dem Zusatz der rauchenden Schwefelsäure durchgeführt. Dabei sollte das

Oleum während der Pyrolyse das Edukt sulfonieren und somit die Ausbeute an dem Kohlenstoff-haltigen Produkt und die spezifische BET-Oberfläche steigern (vgl. Kapitel 2.8).

6.5.1 Pyrolyse mit TiO_2 (P25) imprägnierten porösen Polymeren

Als erstes wurden die Proben aus der Imprägnierung mit NP pyrolysiert. Es wurden insgesamt drei Experimentreihen: Pyrolyse des reinen Polymers *UG 10*, Pyrolyse des TiO_2 -PS-Komposites *UG 10-TiO₂* ohne und mit Oleum-Zusatz *UG 10-O-TiO₂* durchgeführt. Dabei wurde die Auswirkung der Anwesenheit der Nanopartikel bzw. der rauchenden Schwefelsäure auf das entstandene Kohlenstoff-basierte Nanokomposit untersucht.

Durch die Pyrolyse des reinen Polymers *UG 10* sank nicht nur die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen, sondern auch die Ausbeute an dem gewünschten Produkt. Es ist interessant, dass durch Oleum-Zugabe eine kleinere Ausbeute (29 %) erzielt wurde, als ohne (37 %). Normalerweise sollten durch die Zugabe der rauchenden Schwefelsäure während der Pyrolyse sehr stabile $\text{R-SO}_2\text{-R}$ bzw. R-S-R Brückenverbindungen entstehen. Das bedeutet, dass die eingesetzte Oleum-Menge im Verhältnis zum Polymer (1:5, Gew. %) unzureichend war. Somit konnte das Polymer nicht vollständig sulfoniert werden. Das Oleum bewirkte hier das Gegenteil es entzog dem Polymer die Hydroxyl-Gruppe, dies führte wiederum zu einer niedrigeren Ausbeute an dem karbonisierten Produkt. Aus diesem Grund wurde das Schwefel-Polymer-Verhältnis für die weiteren Versuche auf 1:1 erhöht. Die spezifische BET-Oberfläche mit Oleum ($75 \text{ m}^2/\text{g}$) ist hingegen deutlich größer als ohne ($2 \text{ m}^2/\text{g}$), jedoch fast um die Hälfte kleiner als im Ausgangsprodukt ($139 \text{ m}^2/\text{g}$). Durch die Pyrolyse ohne Oleum verdoppelt sich der Anteil an den Mikroporen von 12 % auf 23 %. Umgekehrt halbiert sich der Anteil an den Mikroporen (6 %) durch die Pyrolyse mit Oleum. Dies liegt vermutlich auch an der geringeren Konzentration des Oleums; es konnte nicht in die Mikroporen eindringen, weil es wahrscheinlich von den Makroporen komplett aufgenommen wurde. Die EA zeigte, dass nach der Pyrolyse der Schwefel-Anteil im Komposit sich verdoppelt hat und bei beiden Proben bei ca. 2 % lag. Die REM-Aufnahmen zeigten bei der *UG 10-P+Oleum* Probe tiefwirkendere Poren, als die *UG 10-P* Probe, dies wiederum bestätigt das Ergebnis der BET-Messung.

Durch die Pyrolyse des TiO_2 -Polystyrol-Komposits *UG 10-TiO₂* sank die Ausbeute des Kohlenstoff-basierten Nanokomposites auf nur 14 %. Dadurch verdoppelte sich der NP-Anteil im Komposit von 10-11 % auf 22-23 %. Durch die Pyrolyse entwich der Schwefel, als SO_x aus dem Nanokomposit und somit sank auch der Schwefel-Anteil von 1 % auf 0,3 %. Das liegt daran, dass die TiO_2 NP während der Pyrolyse eine katalytische Wirkung auf das Zersetzen des

Nanokomposites ausüben und diesen Prozess somit beschleunigen. Wie erwartet wies das entstandene Produkt kaum Poren auf, die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen lagen bei $1 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $0,01 \text{ ml/g}$. Der Anteil an den Mikroporen stieg nach der Pyrolyse um ca. 6 % und lag somit bei 17 %. Auf der REM-Aufnahme ist eine glatte Kohlenstoffmatrix mit gleichmäßig verteilten TiO_2 NP zu sehen.

Anschließend wurden die Experimente mit dem TiO_2 -Polystyrol-Komposit *UG 10_TiO₂* und der Zugabe der 20 %-igen Dischwefelsäure wiederholt. Dabei war das Verhältnis von Polymer und Oleum für die erste Probe *UG 10_O_TiO₂_P* 2:1; und für zwei weitere Proben *UG 10_O_TiO₂_P1* und *UG 10_O_TiO₂_P2* wurde dieses auf 1:1 erhöht. Durch die Oleum-Zugabe stieg die Ausbeute von 14 % (*UG 10_TiO₂_P*) auf 29-45 %. Auch die BET-Oberfläche war deutlich größer, als beim Kohlenstoff-basierten Nanokomposit. Durch die Erhöhung der Oleum-Konzentration während der Pyrolyse, konnten die BET-Oberflächen $> 240 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt werden (*UG 10_O_TiO₂_P1* mit $297 \text{ m}^2/\text{g}$ und *UG 10_O_TiO₂_P2* mit $242 \text{ m}^2/\text{g}$). Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass die BET-Oberfläche proportional zum S-Anteil (2 %-7 %) steigt. Dies stimmt wiederum mit der Theorie überein, dass je mehr Oleum zugesetzt wird, desto mehr Polymergruppen sulfoniert werden können und desto höher die Ausbeute an dem gewünschten Produkt ist. Das Porenvolumen sowie die Porenverteilung im Nanokomposit waren hingegen bei allen drei Proben in etwa gleich. Das Porenvolumen betrug ca. $0,1 \text{ ml/g}$ und der Anteil an den Mikroporen stieg proportional mit der BET-Oberfläche von 6 % auf 9 %. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass die eingesetzte Oleum-Menge ausreichend war, um in die Mikroporen einzudringen und diese somit zu sulfonieren. Auf den dazugehörigen REM-Aufnahmen sind drei Kohlenstoff-basierte Nanokomposite mit einer unterschiedlichen Morphologie zu sehen. *UG 10_O_TiO₂_P* besteht aus ca. 100 nm kleinen Partikeln die mit einander vereint sind. *UG 10_O_TiO₂_P1* und *UG 10_O_TiO₂_P2* zeigen deutlich mehr Tiefenwirkung, da sie eine um ein dreifaches größere BET-Oberfläche als *UG 10_O_TiO₂_P* besitzen. TiO_2 NP sind auf diesen Aufnahmen nicht zu sehen, da diese wahrscheinlich in der porösen Struktur des Polymers verschwinden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit diesem Verfahren, nach der Pyrolyse mit Oleum-Zusatz, Kohlenstoff-basierte Nanokomposite mit BET-Oberflächen $> 240 \text{ m}^2/\text{g}$ und Ausbeuten im Durchschnitt um die 40 % generiert werden konnten.

6.5.2 Pyrolyse der TiO₂-PS-Komposite aus der Pickering Synthese

Als zweites wurden die Proben aus der Pickering Emulsionspolymerisation pyrolysiert. Es wurden insgesamt zwei Versuchsreihen ohne und mit Oleum-Zugabe durchgeführt.

Die Ausbeute des Kohlenstoff-basierten Nanokomposites *PE 025 P* ohne Oleum-Zusatz betrug nach der Pyrolyse nur 2 %. Dadurch stieg der NP-Anteil von 14-17 % auf 22-29 % im karbonisierten Komposit an. Das entstandene Produkt wies kaum Poren auf, die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen lagen bei 3 m²/g bzw. 0,01 ml/g. Der Anteil an den Mikroporen hat sich verfünffacht und stieg somit nach der Pyrolyse von 4 % auf 25 % an. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der *UG 10_O_TiO₂_P* Probe (s.o.) überein. Die Anwesenheit der TiO₂ NP im Polymer beschleunigt die Zersetzung des gewünschten Produktes. Die *Abbildung 5.58* zeigt die REM-Aufnahme des karbonisierten TiO₂-PS-Komposites *PE 025 P*. Obwohl die BET-Oberfläche mit nur 3 m²/g gering ausfällt, zeigt die REM-Aufnahme bei einer 400.000-fachen Vergrößerung (rechts) eine mikroporöse Struktur, dies wiederum stimmt mit den Ergebnissen der Porenverteilung überein. Außerdem ist auf der REM-Aufnahme mit einer 50.000-fachen Vergrößerung (links) der sphärische Charakter des Ausgangskomposites zuerkennen.

Durch die Zugabe der rauchenden Schwefelsäure stieg die Ausbeute an dem Kohlenstoff-basierten Nanokomposit von 2 % (*PE 025 P*) auf 50 % (*PE 025 O_P1*) bzw. 66 % (*PE 025 O_P2*), somit stieg der S-Gehalt von 0 % (*PE 025 P*) auf 3 % (*PE 025 O_P2*) bzw. 5 % (*PE 025 O_P1*) an. Der TiO₂-Anteil stieg nach der Pyrolyse an und lag bei 22-30 % (*PE 025 O_P1*) sowie bei 39-40 % (*PE 025 O_P2*). Es ist bemerkenswert, dass die BET-Oberfläche durch die Verwendung des Oleums von 3 m²/g auf 404-405 m²/g erhöht wurde. Das Porenvolumen lag bei 0,1 g/ml und es entstanden, anders als bei der *PE 025 P* Probe, hauptsächlich Meso- und Makroporen mit einem gesamten Anteil von 82-85 %. Auch dieses Ergebnis stimmt mit der Theorie überein. Auf den dazugehörigen REM-Aufnahmen sind zwei poröse Strukturen der Nanokomposite zu erkennen. Die TiO₂ NP konnten anhand dieser Aufnahmen nicht identifiziert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit diesem Verfahren, nach der Pyrolyse mit Oleum-Zusatz, Kohlenstoff-basierte Nanokomposite mit BET-Oberflächen > 400 m²/g und Ausbeuten im Durchschnitt um die 60 % generiert werden konnten.

6.5.3 Pyrolyse der TiO₂-Monolithe

Im Anschluss wurden die Proben aus der Monolith Synthese pyrolysiert. Es wurden insgesamt fünf homogene Monolithe: *P25-DVB*, *P25-DVB/PS*, *P25-DVB/VBS*, *T805-DVB* und *T805-DVB/PS* ausgewählt und untersucht. Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden Experimente ausschließlich mit der Zugabe der 20 %-igen Dischwefelsäure in dem Verhältnis 1:1 zum Nanokomposit durchgeführt, da die Ausbeute am karbonisierten Produkt ohne Oleum-Zusatz sehr gering ausfällt (s. Kapitel 6.5.1 und 6.5.2).

Zusammenfasst, konnten mit diesem Verfahren aus den TiO₂(P25)-DVB-Komposite, nach der Pyrolyse mit Oleum-Zusatz, Kohlenstoff-basierte Nanokomposite mit den BET-Oberflächen im Durchschnitt $> 350 \text{ m}^2/\text{g}$ und den Ausbeuten im Durchschnitt um die 50 % generiert werden. Durch die Verwendung der TiO₂(P25)-DVB/PS-Komposite als Ausgangsmaterial für die Pyrolyse, werden Kohlenstoff-basierte Nanokomposite mit den BET-Oberflächen im Durchschnitt $> 450 \text{ m}^2/\text{g}$ und den Ausbeuten im Durchschnitt um die 70 % erzielt.

Mit den TiO₂(P25)-DVB/VBS-Kompositen konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Die erhaltenen Analysenergebnisse sind so unterschiedlich, dass es keinen Sinn macht einen gemeinsamen Mittelwert weder für die BET-Oberfläche noch für die Ausbeute an dem Kohlenstoff-basierten Nanokomposit zu bilden. Dafür gibt es zwei mögliche Gründe: der erste ist – die VBS ist nicht wie gewünscht mit dem DVB vernetzt und bildet somit kein statisches, sondern eher ein Blockpolymer. Aus diesem Grund kann die VBS, als Monomer während der Pyrolyse aus dem Nanokomposit entweichen. Der zweite Grund ist, wie bereits 1932 von *Baumgarten et. al.*^[161] beschrieben, dass die Säuregruppen unter sehr milden Bedingungen sulfonieren können. Das bedeutet, dass durch Oleum hauptsächlich die Säuregruppen der VBS sulfoniert werden und da diese wahrscheinlich als Block im Polymer vorliegt, reicht es nicht aus, um eine größere Ausbeute bzw. eine BET-Oberflächen der Kohlenstoff-basierten Nanokomposite zu erzielen.

Mit den TiO₂(T805)-DVB-Kompositen konnten nach der Pyrolyse mit Oleum-Zusatz, Kohlenstoff-basierte Nanokomposite mit BET-Oberflächen im Durchschnitt $> 520 \text{ m}^2/\text{g}$ und Ausbeuten im Durchschnitt um die 70 % generiert werden. Und aus den TiO₂(T805)-DVB/PS-Komposite konnten mit diesem Verfahren nach der Pyrolyse mit Oleum-Zusatz Kohlenstoff-basierte Nanokomposite mit BET-Oberflächen im Durchschnitt $> 450 \text{ m}^2/\text{g}$ und Ausbeuten im Durchschnitt um die 70 % generiert werden.

6.6 Zusammenfassung der Pyrolyseexperimente

In der *Tabelle 6.10* sind die Ergebnisse der Pyrolyse-Experimente mit Oleum-Zusatz zusammengefasst. Allgemein konnten die BET-Oberflächen durch die Pyrolyse erheblich gesteigert werden. Dies ist besonders bei den Monomeren der Monolith Synthese der Fall. Allerdings war bei diesen Kohlenstoff-basierten Nanokomposite der TiO₂-Anteil am geringsten und lag zwischen 3-8 %. Durch das Verfahren „Imprägnieren mit NP“ wurden Kohlenstoff-basierten Nanokomposite mit einem fast doppelt so hohem TiO₂-Anteil (15 %) erzielt. Aber die Ausbeute war bei dieser Methode mit 40 % am kleinsten. Dabei lag der Kohlenstoff-Anteil bei 81 %. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Ausbeute, BET-Oberfläche und dem hohen TiO₂-Anteil (33 %) zeigten die Nanokomposite aus der Pickering Synthese. Wobei der Kohlenstoff-Anteil mit 61 % bei diesen Kompositen am geringsten war. Für die Anwendungen, die keinen so hohen TiO₂-NP-Anteil benötigen, dafür aber der hoher Kohlenstoff-Anteil wichtig ist sind sicherlich auch die Kohlenstoff-basierten Nanokomposite auf Monolithbasis interessant. Mit dieser Methode konnte ein Kohlenstoff-Anteil zwischen 89 % und 92 % erzielt werden.

Tabelle 6.10: Zusammenfassung der Ergebnisse der Pyrolyse-Experimente

NP	Polymer	Synthese	BET [m ² /g]	Ausbeute [%]	C-Anteil [%]	NP-Anteil [%]
P25	PS vernetzt mit DVB	Imprägnierung mit NP	> 240	40	81	15
P25	PS vernetzt mit DVB	Pickering EP	> 400	60	61	33
P25	100 % DVB	Monolith Synthese	> 350	50	91	8
P25	50 % DVB 50 % S	Monolith Synthese	> 450	70	89	5
T805	100 % DVB	Monolith Synthese	> 520	70	92	3
T805	50 % DVB 50 % S	Monolith Synthese	> 450	70	89	6

Zusammenfassend betrachtet, wird aus den Ergebnissen der Pyrolyse-Experimente ersichtlich, dass keine Porosität der Nanokomposite zwingend notwendig ist, wenn die Pyrolyse mit Oleum-Zusatz durchgeführt werden kann. Das allerdings nur, wenn der eher geringer Schwefel-Anteil (2-7 %) bei der weiteren Verwendung des Kohlenstoff-basierten Nanokomposite nicht stört. Mit dem Nanokomposit P 9 (Monolith Synthese) konnte die BET-Oberfläche durch Oleum-Zugabe während der Pyrolyse, von 488 m²/g auf 606 m²/g gesteigert werden und der Kohlenstoff-Anteil lag dabei bei 91 %. Ist die Anwesenheit von Fremdatomen, insbesondere Schwefel, z.B. für die Herstellung der Gasdiffusionslage der Brennstoffzelle unerwünscht, dann

ist eine große BET-Oberfläche des Nanokomposite zwingend erforderlich, da diese durch die Pyrolyse extrem sank.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Nanopartikel in die synthetisierten Copolymere, die hauptsächlich aus Polystyrol bestehen, einzubinden. Die so erhaltenen Nanokomposite sollten im Anschluss pyrolysiert werden, um so die Kohlenstoff-basierten TiO_2 Nanokomposite zu erhalten. Besonderes Bestreben war es, poröse Kohlenstoff-basierte TiO_2 Nanokomposite, d.h. mit einer großen BET-Oberfläche zu erzielen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Nanopartikel in verschiedenen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemischen dispergiert, um so stabile NP-Dispersionen zu erhalten. Dabei wurden die Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel mit Hilfe der Hansen-Löslichkeitsparameter ermittelt und somit ein geeignetes Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch ausgewählt. Es wurden insgesamt vier Nanopartikeltypen: *AEROXIDE®TiO₂ P25* (P25), *AEROXIDE®TiO₂ P90* (P90), *AEROXIDE®TiO₂ PF2* (PF2) und *AEROXIDE®TiO₂ T805* (T805) untersucht und zwei Versuchsreihen, jeweils bestehend aus einem dreistufigen Verfahren (Auswahl der Lösungsmittel bzw. der HSP-Sphäre, Bewertung der erhaltenen NP-Dispersionen und somit die Ermittlung der HSP der NP sowie Auswahl eines neuen Dispersionsmediums) durchgeführt. Dabei wurden stabile NP-Dispersionen mit einer sehr engen Nanopartikelverteilung erzielt. TiO_2 (P90) NP wurden in dem berechneten Lösungsmittel (Triethanolamin) sogar bis auf die Primärpartikelgröße (10-15 nm) dispergiert.

Unser dreistufiges Verfahren zur Herstellung stabiler Nanopartikel-Dispersionen kann in der Tat helfen, sich im Bereich der engen Lösungsmittelauswahl stabile Nanopartikeldispersionen herzustellen. Für die Zukunft wäre es daher interessant andere Nanopartikel zu untersuchen. Dabei ergibt sich die Frage, ob chemisch ähnlich aufgebaute Nanopartikel ein gleichartiges Verhalten wie die Titandioxid-Nanopartikel aufweisen. Außerdem wäre es interessant, das Verhalten von Partikeln mit abweichenden Eigenschaften zu betrachten. Hinsichtlich der bereits untersuchten Nanopartikelsorten wäre es interessant, den betrachteten Hansen-Raum zu erweitern. In Folge kann überprüft werden, ob die ermittelten HSP bestätigt werden können.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden poröse Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite synthetisiert. Die Erzeugung dieser porösen Nanokomposite sollte insgesamt auf drei unterschiedlichen Synthesewegen erfolgen. Bei dem ersten Syntheseansatz handelte es sich um eine Imprägnierung des porösen Polymers mit einer stabilen NP-Dispersion. Das poröse vernetzte Polymer wurde nach einem Zweischritt-Quellverfahren nach *Ugelstad* hergestellt. Als Ausgangssubstanz für die Ugelstad-Synthese diente Polystyrol-Latex, der durch die

Suspensionspolymerisation nach *Goodwin* erhalten wurde. Beim zweiten und dritten Syntheseansatz, wurden Nanopartikel mit dem Monomer zusammen polymerisiert und somit sofort in das Polymer eingebaut (*in situ*-Synthesen). Bei dem zweiten Syntheseansatz handelte es sich um eine tensidfreie Emulsionspolymerisation in einer wässrigen NP-Dispersion (Pickering Emulsionspolymerisation). Und bei der dritten Synthese handelte es sich um eine vernetzte radikalische Polymerisation. Dabei wurden die Nanopartikel in einem Porogen dispergiert und anschließend zusammen mit dem Monomer polymerisiert. Grundsätzlich waren alle Syntheseansätze erfolgreich. Es konnten mit jedem Verfahren Nanokomposite erzielt werden. Jedoch hat jeder Syntheseweg Vor- als auch gewisse Nachteile.

Durch die „Imprägnierung mit NP“ und die Monolith Synthese entstehen poröse Nanokomposite, hingegen weisen durch die Pickering Emulsionspolymerisation hergestellte Nanokomposite die nur sehr kleine BET-Oberflächen ($20\text{--}40\text{ m}^2/\text{g}$) auf. Mit dem Verfahren „Imprägnierung mit NP“ kann der TiO_2 -NP-Anteil im Polymer beliebig erhöht werden. Bei den anderen Verfahren ist das nicht möglich.

Anhand der durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, dass bei der Pickering Emulsionspolymerisation, die Erhöhung des TiO_2 -Anteils während der Synthese, zu keiner Erhöhung des TiO_2 -Anteils im Nanokomposit führt. Auch bei der Monolith Synthese können hohe NP-Konzentrationen zu instabilen NP-Porogen-Dispersionen führen, die sich dann während der Synthese am Gefäßboden absetzen. Allerdings ist das Verfahren „Imprägnierung mit NP“ in der Handhabung der Synthese am zeitaufwändigsten, dieses besteht aus mehreren aufeinander folgenden Syntheseschritten, die für die Herstellung des Nanokomposites mehrere Wochen in Anspruch nehmen. Aus der industriellen Sicht ist es sicherlich unwirtschaftlich und somit ein Nachteil. Die Monolith Synthese ist in der Handhabung bei den geringen Ansätzen trivial. Allerdings entstehen durch die Erhöhung der Nanokompositmenge mehrere Komplikationen, wie z.B. die Wärmeabfuhr während der Synthese und die Auswahl des passenden Synthesebehälters aus dem das Monolith problemlos entfernt werden kann. Somit ist die Pickering Emulsionspolymerisation aus der industriellen Sicht am bedeutendsten. Dieser Syntheseweg ist einfach in der Handhabung und somit auch der damit verbundene zeitliche Aufwand. Außerdem wird die Suspensionspolymerisation am häufigsten großtechnisch eingesetzt. Allerdings lassen sich die Nanopartikel, im Vergleich zu den Monolithen, nicht homogen in der Polymermatrix verteilen. NP bedecken zwar die Oberfläche der PS-Kugeln, jedoch konnte in dieser Arbeit keine gleichmäßige reproduzierbare NP-Verteilung erzielt werden. Es wäre für die Zukunft sicherlich interessant, weitere Syntheseparameter wie z.B. Monomer- und Porogen-zusammensetzung, Reaktionszeit, andere NP-Typen zu verändern und

so neu entstandene Nanokomposite zu untersuchen und mit in dieser Arbeit hergestellten Nanokompositen zu vergleichen.

Im letzten Schritt wurden die erhaltenen Nanokomposite pyrolysiert und so die Kohlenstoff-basierten TiO₂ Nanokomposite erhalten. Es wurden zwei Versuchsreihen mit und ohne Zusatz der rauchenden Schwefelsäure durchgeführt. Ohne Oleum-Zusatz sanken die BET-Oberfläche und die Ausbeute sehr stark nach der Pyrolyse. Mit Oleum lassen sich poröse Kohlenstoff-basierte Materialien mit BET-Oberflächen um 600 m²/g generieren. Allerdings bleibt ein kleiner Schwefel-Anteil (2-7 %) durch die Verwendung von Oleum in den Nanokomposite übrig. Dies ist jedoch für die Herstellung der Gasdiffusionslage der Brennstoffzelle unerwünscht. Nicht destotrotz können entstandene Kohlenstoff-basierte Nanokomposite vielseitig angewendet werden, z.B. als Adsorbermaterialien für die Luft- oder Abwasserreinigung. Besonders durch die photokatalytische Wirkung der TiO₂ Nanopartikel haben diese Nanokomposite großes Potential.

8. Literatur

- [1] E. Rebhan, *Energiehandbuch. Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie*, 1. Aufl., Springer Berlin, Berlin, **2014**.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, *Energie in Deutschland*, Berlin, **2009**.
- [3] S. Geitmann, *Wasserstoff & Brennstoffzellen. Die Technik von morgen*, Hydrogeit-Verl, Kremmen, **2004**.
- [4] H. Eichlseder, M. Klell, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik. Erzeugung, Speicherung, Anwendung ; mit 24 Tabellen*, 1. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [5] H. Wiggers, S. Haep, J. S. Gutmann, S. Barcikowski, P. Wagener, H. N., M. Ulbricht, *Unikate : Berichte aus Forschung und Lehre* **2013**, 26–41.
- [6] Universität-Duisburg-Essen, "NETZ: Mission", zu finden unter https://www.uni-due.de/cenide/netz_mission.shtml.
- [7] A. Heinzel, *Nano-Energie*, 2010, 7.
- [8] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 53–229.
- [9] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 494–500.
- [10] J. Gambogi, *Mineral Commodity Summaries*, **2012**.
- [11] O. Lückert, *Pigment + Füllstoff Tabellen*, 6. Aufl., Vincentz, Hannover, **2002**.
- [12] H.-P. Kruse, *Nahrung* **1997**, 41, 122.
- [13] J. Winkler, U. Zorll (Hrsg.) *Die Technologie des Beschichtens*, Vincentz Network, Hannover, **2003**.
- [14] M. I. Badawy, E. M. R. Souaya, T. A. Gad-Allah, M. S. Abdel-Wahed, M. Ulbricht, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2014**, 33, 886–894.
- [15] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [16] J. Hagen, *Technische Katalyse. Eine Einführung*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [17] B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [18] F. von der Kammer, T. Hofmann in *Nano* (Hrsg.: A. Gázsó, S. Greßler, F. Schiemer), Springer Vienna, **2007**.

- [19] R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, 16, 276–282.
- [20] O. V. Salata, *Journal of Nanobiotechnology* **2004**, 2, 3.
- [21] S. Nie, Y. Xing, G. J. Kim, J. W. Simons, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2007**, 9, 257–288.
- [22] S. D. Caruthers, S. A. Wickline, G. M. Lanza, *Current Opinion in Biotechnology* **2007**, 18, 26–30.
- [23] N. Sozer, J. L. Kokini, *Trends in biotechnology* **2009**, 27, 82–89.
- [24] M. Reza Mozafari, C. Johnson, S. Hatziantoniou, C. Demetzos, *Journal of Liposome Research* **2008**, 18, 309–327.
- [25] Q. Chaudhry, M. Scotter, J. Blackburn, B. Ross, A. Boxall, L. Castle, R. Aitken, R. Watkins, *Food Additives and Contaminants* **2008**, 25, 241–258.
- [26] J. Weiss, P. Takhistov, M. Clements, D. Julian, *Journal of Food Science* **2006**, 71, R107.
- [27] A. Farouk, S. Moussa, M. Ulbricht, T. Textor, *International Journal of Carbohydrate Chemistry* **2012**, 2012.
- [28] A. Farouk, S. Moussa, M. Ulbricht, E. Schollmeyer, T. Textor, *Textile Research Journal* **2014**, 84, 40–51.
- [29] Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi, Xin, J. H., *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1071–1078.
- [30] S. Kathirvelu, L. D'Souza, B. Dhurai, *Indian J.Sci.Technol.* **2008**, 1, 1–10.
- [31] W. Kangwansupamonkon, V. Lauruengtana, S. Surassmo, U. Ruktanonchai, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2009**, 5, 240–249.
- [32] A. P. Sawhney, B. Condon, K. V. Singh, S. S. Pang, G. Li, D. Hui, *Textile Research Journal* **2008**, 78, 731–739.
- [33] S. Lautenschlager, H. C. Wulf, M. R. Pittelkow, *The Lancet* **2007**, 370, 528–537.
- [34] D. Papakostas, F. Rancan, W. Sterry, U. Blume-Peytavi, A. Vogt, *Archives of dermatological research* **2011**, 303, 533–550.
- [35] G. J. Nohynek, J. Lademann, C. Ribaud, M. S. Roberts, *Critical reviews in toxicology* **2007**, 37, 251–277.
- [36] N. Tosima (Hrsg.) *Macromolecule-Metal Nanoparticle Complexes for Novel Development of Information Technology and Energy Conversion*, Wiley Online Library, **2006**.
- [37] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, *Construction and Building Materials* **2011**, 25, 582–590.

- [38] J. Lee, S. Mahendra, P. J. J. Alvarez, *ACS nano* **2010**, 4, 3580–3590.
- [39] Bundesministerium für Bildung und Forschung, *nano.DE-Report 2011. Status quo der Nanotechnologie in Deutschland*, Bonn Berlin, **2011**.
- [40] J. U. Wieneke, B. Kommoß, O. Gaer, I. Prykhodko, M. Ulbricht, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, 327–334.
- [41] A. Wittmar, M. Gajda, D. Gautam, U. Dörfler, M. Winterer, M. Ulbricht, *J. Nanoparticle Res.* **2013**, 15, 1–12.
- [42] K. Sato, J. Li, H. Kamiya, T. Ishigaki, *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, 91, 2481–2487.
- [43] D. H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*, Steinkopff, Darmstadt, **1992**.
- [44] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [45] C. Sentein, F. Schuster, Tardif F. (Hrsg.) *Nanosafe 2008: International Conference on Safe production and use of nanomaterials*, IOP Publishing, **2009**.
- [46] I. Hussain, S. Graham, Z. Wang, B. Tan, D. C. Sherrington, S. P. Rannard, A. I. Cooper, M. Brust, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 16398–16399.
- [47] Y. Liu, S. Z. D. Cheng, X. Wen, J. Hu, *Langmuir* **2002**, 18, 10500–10502.
- [48] Z. Wang, B. Tan, I. Hussain, N. Schaeffer, M. F. Wyatt, M. Brust, A. I. Cooper, *Langmuir* **2007**, 23, 885–895.
- [49] C. Lourenco, M. Teixeira, S. Simões, R. Gaspar, *International Journal of Pharmaceutics* **1996**, 138, 1–12.
- [50] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubility of Non-electrolytes*, Reinhold, New York, **1950**.
- [51] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice-Hall, New Jersey, **1962**.
- [52] C. M. Hansen, *Doctoral Dissertation*, Danish Technical Press, Copenhagen, **1967**.
- [53] S. Abbott, C. M. Hansen, Yamamoto H., *Hansen Solubility Parameters in Practice*, 3. Aufl., eBook, **2010**.
- [54] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC press, **2007**.
- [55] T. Arita, K. Moriya, T. Yoshimura, K. Minami, T. Naka, T. Adschiri, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 9815–9821.
- [56] T. Arita, Y. Ueda, K. Minami, T. Naka, T. Adschiri, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 49, 1947–1952.
- [57] J. Ma, R. M. Larsen, *ACS applied Materials & Interfaces* **2013**, 5, 1287–1293.

- [58] G. Becker, D. Braun, H. Gausepohl, R. Gellert, *Kunststoff Handbuch*, Hanser, München, **1996**.
- [59] E. Breitmaier, G. Jung, Breitmaier-Jung, *Organische Chemie. Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe, Syntheseplanung, Nachhaltigkeit*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [60] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Imprint: Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [61] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 3. Aufl., Vincentz Network, Hannover, **2009**.
- [62] L. R. Snyder, J. J. Kirkland, J. W. Dolan, *Introduction to modern liquid chromatography*, 3. Aufl., Wiley, Hoboken, N.J., **2010**.
- [63] F. Nevejans, M. Verzele, *Journal of Chromatography A* **1987**, 406, 325–342.
- [64] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff, Darmstadt, **1997**.
- [65] D. Myers (Hrsg.) *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, **1999**.
- [66] W. D. Harkins, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 1428–1444.
- [67] W. Ramsden, *Proceedings of the Royal Society of London* **1903**, 72, 156–164.
- [68] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, 91, 307.
- [69] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, 16, 2539–2547.
- [70] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2959–2967.
- [71] B. P. Binks, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 21–41.
- [72] R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, 100, 503–546.
- [73] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2001**, 17, 4540–4547.
- [74] S. Simovic, C. A. Prestidge, *Langmuir* **2004**, 20, 8357–8365.
- [75] J. H. Schulman, J. Leja, *Transactions of the Faraday Society* **1954**, 50, 598–605.
- [76] B. R. Midmore, *J Colloid Interface Sci* **1999**, 213, 352–359.
- [77] T. S. Horozov, B. P. Binks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 773–776.
- [78] J. Thieme, S. Abend, G. Lagaly, *Colloid and Polymer Science* **1999**, 277, 257–260.

- [79] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, *Colloid and Polymer Science* **1974**, 252, 464–471.
- [80] J. W. Goodwin, R. H. Ottewill, R. Pelton, *Colloid and Polymer Science* **1979**, 257, 61–69.
- [81] A. Roth-Nebelsick, *Biologie in unserer Zeit* **2006**, 36, 110–118.
- [82] E. Seeman, P. D. Delmas, *New England Journal of Medicine* **2006**, 354, 2250–2261.
- [83] R. Weinkamer, M. A. Hartmann, Y. Brechet, P. Fratzl, *Physical Review Letters* **2004**, 93, 228102.
- [84] P. K. Hansma, G. E. Fantner, J. H. Kindt, P. J. Thurner, G. Schitter, P. J. Turner, S. F. Udwin, M. M. Finch, *Journal of Musculoskeletal and Neuronal Interactions* **2005**, 5, 313–315.
- [85] H. S. Gupta, W. Wagermaier, G. A. Zickler, D. Raz-Ben Aroush, S. S. Funari, P. Roschger, H. D. Wagner, P. Fratzl, *Nano Letters* **2005**, 5, 2108–2111.
- [86] S. Behnke, M. Ulbricht, *Reactive and Functional Polymers* **2015**, 86, 233–242.
- [87] Y. P. Jimenez, N. Alele, H. R. Galleguillos, M. Ulbricht, *Separation Science and Technology* **2013**, 48, 1298–1307.
- [88] N. Adrus, M. Ulbricht, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 3088–3098.
- [89] F. Schüth, K. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of porous solid*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [90] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 4144–4148.
- [91] E. Chevalier, D. Chulia, C. Pouget, M. Viana, *Journal of pharmaceutical Sciences* **2008**, 97, 1135–1154.
- [92] C. A. Schalley, F. Vögtle, K. H. Dötz, M. Albrecht, *Templates in chemistry*, Springer, Berlin, New York, **2005**.
- [93] M. Ulbricht, *Polymer* **2006**, 47, 2217–2262.
- [94] F. Schüth, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, 769–777.
- [95] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou (Hrsg.) *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [96] J. Seidl, J. Malinský, K. Dušek, W. Heitz, *Makroporöse styrol-divinylbenzol-copolymere und ihre verwendung in der chromatographie und zur darstellung von ionenaustauschern*, Springer, **1967**.

- [97] A. Guyot, M. Bartholin, *Progress in Polymer Science* **1982**, 8, 277–331.
- [98] N. R. Cameron, P. Krajnc, M. S. Silverstein, *Porous Polymers* **2011**, 119–172.
- [99] F. Svec, J. M. J. Frechet, *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 707–715.
- [100] F. Svec, J. M. J. Frechet, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, 38, 34–48.
- [101] C. Yu, M. Xu, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, 755–769.
- [102] C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Fréchet, K. Irgum, *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 744–750.
- [103] F. Svec, J. M. J. Frechet, *Macromolecules* **1995**, 28, 7580–7582.
- [104] J. Ugelstad, *Die Makromolekulare Chemie* **1978**, 179, 815–817.
- [105] J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, F. K. Hansen, A. Berge, *Die Makromolekulare Chemie* **1979**, 180, 737–744.
- [106] J. Ugelstad, P. C. Mork, K. H. Kaggerud, T. Ellingsen, A. Berge, *Advances in Colloid and Interface Science* **1980**, 13, 101–140.
- [107] Lovelace, A. M. et al., U.S. Patent 4,247,434.
- [108] M. Köhler, *Nanotechnologie. [eine Einführung in die Nanostrukturtechnik]*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [109] G. Kickelbick, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, 39, 46–53.
- [110] B. Moraru, S. Gross, G. Kickelbick, G. Trimmel, U. Schubert, *Monatshefte fuer Chemie* **2001**, 132, 993–999.
- [111] I. Slowing, B. G. Trewyn, V. S.-Y. Lin, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 14792–14793.
- [112] M. Qhobosheane, S. Santra, P. Zhang, W. Tan, *Analyst* **2001**, 126, 1274–1278.
- [113] E. Bourgeat-Lami, J. Lang (Hrsg.) *Silica-polystyrene composite particles*, Wiley Online Library, **2000**.
- [114] M. J. Percy, J. I. Amalvy, D. P. Randall, S. P. Armes, S. J. Greaves, J. F. Watts, *Langmuir* **2004**, 20, 2184–2190.
- [115] S. Jiang, S. Granick, *Langmuir* **2008**, 24, 2438–2445.
- [116] L. Hong, S. Jiang, S. Granick, *Langmuir* **2006**, 22, 9495–9499.

- [117] I. Tissot, C. Novat, F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5737–5739.
- [118] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsu, K.-Y. Hsu, *Polymer* **2005**, *46*, 1851–1856.
- [119] K. Thome-Kozmiensky, *Pyrolyse von Abfällen*, EF-Verlag, Berlin, **1985**.
- [120] H. Spangenberg, *Die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen im thermischen Plasma - Bildung von Acetylen und Ruß*, Akademie-Verlag, Berlin, **1982**.
- [121] H. Staudinger, A. Steinhöfer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1935**, *517*, 35–53.
- [122] K. H. Ebert, H. J. Ederer, U. K. O. Schröder, A. W. Hamielec, *Die Makromolekulare Chemie* **1982**, *183*, 1207–1218.
- [123] A. Guyot, *Polymer Degradation and Stability* **1986**, *15*, 219–235.
- [124] H. H. Jellinek, *Journal of Polymer Science* **1949**, *4*, 13–36.
- [125] J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 775–784.
- [126] J. Neely, E. Isacoff, *Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters*, Marcel Dekker INC., New York and Basel, **1982**.
- [127] G. J. Howard, S. Knutton, *Journal of Applied Polymer Science* **1975**, *19*, 683–695.
- [128] E. E. Gilbert, *Sulfonation and related Reactions*, Robert E. Krieger Publishing Co. Huntington, New York, **1977**.
- [129] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [130] W. Klose, F. L. Reufer (Hrsg.) *Dissolution and reaction of artificial „coke“ (char) in the presence of sulphur*, **1991**.
- [131] J. W. Neely, *Carbon* **1981**, *19*, 27–36.
- [132] E. M. Zippi, G. W. Kabalka, *Carbon* **1996**, *34*, 1539–1542.
- [133] M. Matsuda, K. Funabashi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1987**, *25*, 669–673.
- [134] Evonik Industries, "Pyrogene Metalloxide", zu finden unter <https://www.aerosil.com/product/aerosil/de/produkte/hydrophile-pyrogene-metalloxide/pages/default.aspx>.
- [135] Hielscher, "Dispergieren und Desagglomerieren mit Ultraschall", zu finden unter <http://www.hielscher.com/ultraschall/disperse.htm>.

- [136] S. Sepeur, *Nanotechnologie. Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network, Hannover, **2008**.
- [137] Q. C. Wang, K. Hosoya, F. Svec, J. M. J. Frechet, *Analytical chemistry* **1992**, *64*, 1232–1238.
- [138] Q. C. Wang, F. Švec, J. M. J. Frechet, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 2577–2588.
- [139] K. Lewandowski, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *67*, 597–607.
- [140] P. Frölich, G. Schwachula, E. Sarodnik, *Angew. Makromol. Chem.* **1979**, *79*, 55–65.
- [141] K. Häupke, V. Pientka, *Journal of Chromatography A* **1974**, *102*, 117–121.
- [142] T. Chen, P. J. Colver, S. A. F. Bon, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2286–2289.
- [143] B. P. Santora, M. R. Gagné, K. G. Moloy, N. S. Radu, *Macromolecules* **2001**, *34*, 658–661.
- [144] Coulter Electronics Inc. (Hrsg.), Miami, **1998**.
- [145] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [146] G. Schwedt, *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [147] B. Heine, *Werkstoffprüfung. Ermittlung von Werkstoffeigenschaften ; mit zahlreichen Tabellen*, Fachbuchverl. Leipzig im Hanser-Verl, München, **2003**.
- [148] H. Shemer, N. Narkis, *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 4856–4859.
- [149] J. Berlan, F. Trabelsi, H. Delmas, A. M. Wilhelm, J. F. Petrigani, *Ultrasonics Sonochemistry* **1994**, *1*, S97.
- [150] A. F. Holleman, Holleman-Wiberg, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin [u.a.], **1995**.
- [151] GESTIS-Stoffdatenbank, "Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung", zu finden unter [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- [152] D. Braun, *Erkennen von Kunststoffen. Qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mitteln*, 5. Aufl., Hanser, München, **2012**.
- [153] O. Gaer, *Masterarbeit*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2010**.
- [154] L. M. Hamming, X. W. Fan, P. B. Messersmith, L. C. Brinson, *Composites science and technology* **2008**, *68*, 2042–2048.

- [155] T. Wurm, *Chemie für Einsteiger und Durchsteiger*, Wiley, Weinheim, **2013**.
- [156] G. Jander, E. Schweda, R. Rossi, E. Blasius, J. Strähle, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Mit 67 Tabellen*, 16. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **2006**.
- [157] BASF, "Cyclohexanedimethanol monovinyl ether", zu finden unter <http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/info/BASF/PRD/30037194>.
- [158] BASF, "Vinylphosphonsäure und Vinylphosphonsäure-Dimethylester: Spezialmonomere mit herausragenden Eigenschaften", zu finden unter <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/broschueren/intermediates>.
- [159] Merck, "1,4-Butandiolmonovinylether", zu finden unter http://www.merckmillipore.com/DE/de/product/1%2C4-Butandiolmonovinylether,MDA_CHEM-840143.
- [160] Merck, "Styrol", zu finden unter https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Styrene,MDA_CHEM-807679.
- [161] P. Baumgarten, I. Marggraff, E. Dammann, *Zeitschrift f. physiol. Chemie*. **1932**, 209, 145–165.
- [162] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Energiedaten: Zahlen und Fakten*, Berlin, **2014**.

9. Anhang

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Tröpfchenbildung an der Oberfläche der Bipolarplatten (a = bisherige Systeme, b = mit hydrophiler Modifizierung, c = wie b, zusätzlich hydrophobe Seitenwände).	3
Abbildung 1.2.: Katalysatorverlust durch die Agglomeration von Pt-Partikeln.	3
Abbildung 2.1: Abschätzung des Anteils an dem Weltmarkt nanotechnologischer Produkte für das Jahr 2015.	6
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der elektrostatischen (links) und sterischen Stabilisierung (rechts).	8
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung in Abhängigkeit von der Konzentration des Stabilisators (Polymers).	9
Abbildung 2.4: Beispiel einer durch die HSPiP-Software erstellten Sphäre. ^[53]	10
Abbildung 2.5: Zerfall von AIBN. ^[59]	12
Abbildung 2.6: Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation. ^[60]	13
Abbildung 2.7: Statistisches Copolymer.	15
Abbildung 2.8: Alternierendes Copolymer.	15
Abbildung 2.9: Blockcopolymer.	15
Abbildung 2.10: Pfropfcopolymer.	15
Abbildung 2.11: Modell eines vernetzten PS/DVB-Copolymers: 1=ungesättigte Vinylreste, 2=Phenylgruppe. Entnommen aus ^[63]	16
Abbildung 2.12: Destabilisierung von Emulsionen. ^[64]	17
Abbildung 2.13: Emulsionspolymerisation, modifiziert nach ^[64]	19
Abbildung 2.14: Schematische Darstellung einer Pickering Emulsion.	20
Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Feststoffpartikel an der Öl-Wasser-Grenzfläche bei unterschiedlichen Kontaktwinkeln.	21
Abbildung 2.16: Reaktionsmechanismus der Emulsionspolymerisation nach Goodwin.	22
Abbildung 2.17: Klassifikation poröser Materialien. ^[94]	24
Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des Ugelstad Verfahrens.	26
Abbildung 2.19: Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion. ^[129]	29
Abbildung 3.1: Strategie der Arbeit.	31
Abbildung 3.2: Chemische Struktur vom vernetzten Polystyrol (links) und Graphen – Monolage des Graphits (rechts).	32
Abbildung 3.3: Vergleich der beiden Testreihen zur Präparation der stabilen Dispersionen.	33
Abbildung 3.4: Herstellung der porösen Polystyrol-Komposite mittels des Zwei-Quellschritt-Verfahrens und anschließende Imprägnierung mit Titandioxid-Nanopartikel.	34
Abbildung 3.5: Herstellung der Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite durch Pickering Emulsionspolymerisation.	35
Abbildung 3.6: Herstellung der porösen Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite durch die vernetzte radikalische Polymerisation.	36
Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Pyrolyse der Titandioxid-Nanopartikel-Polystyrol-Komposite.	36
Abbildung 4.1: Die schablonenhafte Darstellung der vier verwendeten AEROXIDE®TiO ₂ Nanopartikeltypen.	37
Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau einer Ultraschallsonotrode beim Dispergieren.	38
Abbildung 4.3: Platte-Platte-Messsystem eines Rotationsrheometers.	40
Abbildung 4.4: Syntheseapparatur.	43
Abbildung 4.5: Syntheseapparatur.	45
Abbildung 4.6: Drehrohrföfen von HTM Reetz.	48
Abbildung 5.1: TiO ₂ (P90)-Proben nach dem Dispergieren unter variierenden Bedingungen.	53
Abbildung 5.2: Ergebnisse der DLS-Messung der TiO ₂ (P90)-Proben nach dem Dispergieren unter variierenden Bedingungen.	54
Abbildung 5.3: Die HSP-Sphäre der ersten Versuchsreihe. Das Maximum dieser Sphäre hat folgende Hansen-Parameter: $\delta D = 18,4$; $\delta P = 16,4$; $\delta H = 42,3$ und das Minimum: $\delta D = 14,7$; $\delta P = 0$; $\delta H = 0$. Der Mittelpunkt der HSP-Sphäre hat folgende Hansen-Parameter: $\delta D = 16,4 \pm 1,2$; $\delta P = 7,4 \pm 5,6$; $\delta H = 11,2 \pm 10,5$	55
Abbildung 5.4: DLS-Ergebnisse des Vortestes der ersten Versuchsreihe.	56
Abbildung 5.5: DLS-Ergebnisse des Stabilitätstestes der ersten Versuchsreihe.	56
Abbildung 5.6: Die berechnete HSP-Sphäre (grün) für P25/P90, T805 und PF2 Nanopartikel der ersten Versuchsreihe. Blaue Kugeln stellen „gute“ Lösungsmittel und die rote Kugel „schlechte“ Lösungsmittel dar. Der Mittelpunkt der Sphäre sind die Hansen-Parameter für den jeweiligen Nanopartikeltyp.	58

Abbildung 5.7: DLS-Ergebnisse des Stabilitätstestes in den berechneten Lösungsmittel der ersten Versuchsreihe.	59
Abbildung 5.8: TiO ₂ Nanopartikel Dispersionen in den berechneten Lösungsmittel : oben: direkt nach dem Dispergieren, unten: eine Woche später.	60
Abbildung 5.9: Die HSP-Sphäre der zweiten Versuchsreihe. Das Maximum dieser Sphäre hat folgende Hansen-Parameter: $\delta D = 18,4$; $\delta P = 18,8$; $\delta H = 42,3$ und das Minimum $\delta D = 14,4$; $\delta P = 0$; $\delta H = 0$. Der Mittelpunkt der HSP-Sphäre hat folgende Hansen-Parameter: $\delta D = 16,4 \pm 1,1$; $\delta P = 8,3 \pm 6,7$; $\delta H = 13,3 \pm 10,9$.	61
Abbildung 5.10: DLS-Ergebnisse des Vortestes der zweiten Versuchsreihe.	62
Abbildung 5.11: DLS-Ergebnisse des Stabilitätstestes der zweiten Versuchsreihe.	63
Abbildung 5.12: Die berechnete HSP-Sphäre (grün) für P25, P90 und T805 Nanopartikel der zweiten Versuchsreihe. Blaue Kugeln stellen „gute“ Lösungsmittel und die rote Kugel „schlechte“ Lösungsmittel dar. Der Mittelpunkt der Sphäre sind die Hansen-Parameter für den jeweiligen Nanopartikeltyp.	64
Abbildung 5.13: DLS-Ergebnisse des Stabilitätstestes in den berechneten Lösungsmitteln der zweiten Versuchsreihe.	66
Abbildung 5.14: TiO ₂ Nanopartikel Dispersionen in den berechneten Lösungsmitteln: oben: direkt nach dem Dispergieren, unten: eine Woche später.	66
Abbildung 5.15: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Latizes.	67
Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen des porösen Polymers UG 10.	68
Abbildung 5.17: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ -Ethanol-Dispersionen.	69
Abbildung 5.18: REM-Aufnahmen der TiO ₂ -Polystyrol-Komposite: rechts: UG 10_TiO ₂ _a, mitte: UG 10_TiO ₂ _b und links: UG 10_TiO ₂ _c.	70
Abbildung 5.19: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (P90)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 008 (links), PE 006 (Mitte) und PE 007 (rechts).	71
Abbildung 5.20: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 008 (links), PE 006 (Mitte) und PE 007 (rechts).	72
Abbildung 5.21: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (P25)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 011 (links), PE 009 (Mitte) und PE 010 (rechts).	73
Abbildung 5.22: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 011 (links), PE 009 (Mitte) und PE 010 (rechts).	74
Abbildung 5.23: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (P90)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 018 (links), PE 016 (Mitte) und PE 017 (rechts).	75
Abbildung 5.24: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 018 (links), PE 016 (Mitte) und PE 017 (rechts).	77
Abbildung 5.25: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (P25)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 015 (links), PE 013 (Mitte) und PE 018 (rechts).	77
Abbildung 5.26: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 015 (links), PE 013 (Mitte) und PE 014 (rechts).	78
Abbildung 5.27: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (P90)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 020 (links), PE 022 (Mitte) und PE 024 (rechts).	79
Abbildung 5.28: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 020 (links), PE 022 (Mitte) und PE 024 (rechts).	81
Abbildung 5.29: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (P25)-Wasser-Dispersion für die Proben: PE 019(links), PE 021 (Mitte) und PE 023 (rechts).	81
Abbildung 5.30: REM-Aufnahmen für die Proben: PE 019 (links), PE 021 (Mitte) und PE 023 (rechts).	82
Abbildung 5.31: REM-Aufnahmen des TiO ₂ (P25)-PS-Nanokomposite s (PE 025).	86
Abbildung 5.32: REM-Aufnahmen der DVB-Monolithen.	87
Abbildung 5.33: REM-Aufnahmen der DVB/S-Monolithen.	88
Abbildung 5.34: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (P25)-Porogen-Dispersionen.	89
Abbildung 5.35: TiO ₂ (P25)-DVB-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: Acetonitril (links), Toluol (Mitte) und n-Hexan (rechts).	90
Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen für TiO ₂ (P25)-DVB-Komposite der Monolith Synthese.	91
Abbildung 5.37: REM-Aufnahmen für TiO ₂ (P25)-DVB/PS-Komposite der Monolith Synthese.	92
Abbildung 5.38: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (T805)-Porogen-Dispersionen.	93
Abbildung 5.39: TiO ₂ (T805)-DVB-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: Toluol (links) und 2-Ethyl-1-Butanol (rechts).	93
Abbildung 5.40: REM-Aufnahmen für TiO ₂ (T805)-DVB-Komposite der Monolith Synthese.	94
Abbildung 5.41: TiO ₂ (T805)-DVB/PS-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: Toluol (links) und 2-Ethyl-1-Butanol (rechts).	95
Abbildung 5.42: REM-Aufnahmen für TiO ₂ (T805)-DVB/PS-Komposite der Monolith Synthese.	95
Abbildung 5.43: BET-Oberfläche gegen die Summe der Hansen-Parameter für TiO ₂ (P25)-DVB-Komposite.	97
Abbildung 5.44: Nanopartikelgröße gegen die Summe der Hansen-Parameter für TiO ₂ (P25)-Porogen-Dispersionen.	98
Abbildung 5.45: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (P25)-Porogen-Dispersionen.	99
Abbildung 5.46: TiO ₂ (P25)-DVB-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: 2-Butanol-Toluol (links) und 2-Propanol-Toluol (rechts).	100

Abbildung 5.47: REM-Aufnahmen für TiO ₂ (P25)-DVB-Komposite der Monolith Synthese.	101
Abbildung 5.48: TiO ₂ (P25)-DVB/S-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: 2-Butanol-Toluol (links) und 2-Propanol-Toluol (rechts).	102
Abbildung 5.49: REM-Aufnahmen für TiO ₂ (P25)-DVB/PS-Komposite der Monolith Synthese.	102
Abbildung 5.50: Fotoaufnahme der P9 Probe (links) und REM-Aufnahme (rechts).	103
Abbildung 5.51: Fotoaufnahme der P 10 Probe (links) und REM-Aufnahme (rechts).	104
Abbildung 5.52: DLS-Ergebnisse der TiO ₂ (P25)-Porogen-Dispersionen.	104
Abbildung 5.53: TiO ₂ (P25)-DVB/VBS-Komposite nach der Monolith Synthese. Porogen: 2-Propanol-Toluol (links) und DMAc-Toluol (rechts).	105
Abbildung 5.54: REM-Aufnahmen der TiO ₂ (P25)-DVB/VBS-Komposite der Monolith Synthese.	106
Abbildung 5.55: REM-Aufnahmen der Proben: UG 10_P (rechts) und UG 10_P+Oleum (links).	107
Abbildung 5.56: REM-Aufnahmen des TiO ₂ -PS-Komposites UG 10_TiO ₂ -P.	109
Abbildung 5.57: REM-Aufnahmen der Proben: UG 10_TiO ₂ _O_P (links), UG 10_TiO ₂ _O_P1 (Mitte) und UG 10_TiO ₂ _O_P (rechts).	110
Abbildung 5.58: REM-Aufnahmen des karbonisierten TiO ₂ -PS-Komposites PE 025 P.	112
Abbildung 5.59: REM-Aufnahmen der Proben: PE 025 O_P1 (links) und PE 025 O_P2 (rechts).	113
Abbildung 5.60: REM-Aufnahmen der Proben: M 027 O_P1 (links) und M 027 O_P2 (rechts).	115
Abbildung 5.61: REM-Aufnahmen der Proben: M 028 O_P1 (links) und M 028 O_P2 (rechts).	116
Abbildung 5.62: REM-Aufnahmen der Proben: P19 O_P1 (links) und P19 O_P2 (rechts).	117
Abbildung 5.63: REM-Aufnahmen der Proben: P26 O_P1 (links) und P26 O_P2 (rechts).	119
Abbildung 5.64: REM-Aufnahmen der Proben: P9 O_P1 (links) und P9 O_P2 (rechts).	120
Abbildung 5.65: REM-Aufnahmen der Proben: P13 O_P1 (links) und P13 O_P2 (rechts).	121
Abbildung 5.66: REM-Aufnahmen der Proben: P10 O_P1 (links) und P10 O_P2 (rechts).	123
Abbildung 5.67: REM-Aufnahmen der Proben: P14 O_P1 (rechts) und P14 O_P2 (links).	124
Abbildung 6.1: Vergleich der ersten (links) und der zweiten Versuchsreihen (rechts).	127
Abbildung 6.2: Auftragung der P90-Partikelgröße gegen dynamischen Viskosität. Stabile Dispersionen haben eine schwarze Kontur.	134
Abbildung 6.3: Fotoaufnahmen der stabilen Monolith-Komposite: P5 (links) und P13 (rechts).	146
Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen der Nanopartikel: P25 (links) und T805 (rechts).	148
Abbildung 6.5: Das Verhalten der TiO ₂ P25 NP in Anhängigkeit vom Monomertyp.	149
Abbildung 9.1: Weltweiter Primärenergieverbrauch von 1990 bis 2012 (1=ohne Chile, 2= ohne Mittlerer Osten, 3= umfasst Japan, Süd-Korea, Australien, Neuseeland). ^[162]	177
Abbildung 9.2: Weltweite CO ₂ -Emissionen von 1990 bis 2013. ^[162]	177
Abbildung 9.3: Ergebnisse der DLS-Messung der TiO ₂ (P25)-Proben nach dem Dispergieren unter variierenden Bedingungen.	178
Abbildung 9.4: Auftragung der P25-Partikelgröße gegen dynamischen Viskosität. Stabile Dispersionen haben eine schwarze Kontur.	184
Abbildung 9.5: Auftragung der T805-Partikelgröße gegen dynamischen Viskosität. Stabile Dispersionen haben eine schwarze Kontur.	185

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Klassifizierung der Dispersionen bzw. kolloidaler Systeme. ^[43]	7
Tabelle 2.2: Temperaturbereiche der Pyrolysereaktionen. ^[119]	28
Tabelle 2.3: Einfluss der Vorbehandlung auf die Ausbeute der Pyrolyse vom Polystyrol (bei 900 °C). ^[126]	29
Tabelle 4.1: Monomierzusammensetzung für die Pickering Synthese.	45
Tabelle 4.2: TiO ₂ -Anteil in der Pickering Synthese.	46
Tabelle 4.3: Monomer- und Porogenzusammensetzung für die Monolith Synthese.	46
Tabelle 4.4: Lösungsmittelgemische, als Porogen für die Monolith Synthese.	47
Tabelle 5.1: Bewertung der Lösungsmittel der ersten Versuchsreihe.	57
Tabelle 5.2: Berechnete HSP für P25, P90, T805 und PF2 Nanopartikel der ersten Versuchsreihe.	58
Tabelle 5.3: Berechnete Lösungsmittel für P25, P90, T805 und PF2 Nanopartikel der ersten Versuchsreihe.	59
Tabelle 5.4: Experimentell bestimmte Viskositäten und Brechungsindices.	61
Tabelle 5.5: Bewertung der Lösungsmittel der zweiten Versuchsreihe.	63
Tabelle 5.6: Berechneten HSP für P25, P90 und T805 Nanopartikel der zweiten Versuchsreihe.	64
Tabelle 5.7: Berechnete Lösungsmittel für P25, P90 und T805 Nanopartikel der zweiten Versuchsreihe.	65
Tabelle 5.8: Experimentell bestimmte Viskositäten und Brechungsindices.	65
Tabelle 5.9: Ergebnisse der BET-Messung des porösen Polymers UG 10.	68
Tabelle 5.10: Ergebnisse der TG- und BET-Messung der TiO ₂ -Polystrol-Komposite.	70
Tabelle 5.11: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 008, PE 006 und PE 007.	72
Tabelle 5.12: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 011, PE 009 und PE 010.	74
Tabelle 5.13: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 018, PE 016 und PE 017.	76
Tabelle 5.14: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 015, PE 013 und PE 014.	78
Tabelle 5.15: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 020, PE 022 und PE 024.	79
Tabelle 5.16: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Proben: PE 019, PE 021 und PE 023.	82
Tabelle 5.17: Zusammenfassung der Ergebnisse der P(S-co-M)-Synthese für P90 NP.	83
Tabelle 5.18: Zusammenfassung der Ergebnisse der P(S-co-M)-Synthese für P25 NP.	84
Tabelle 5.19: Zusammenfassung der Ergebnisse für Probe PE 025.	85
Tabelle 5.20: Zusammenfassung der Ergebnisse für DVB(100 %)-Monolith Synthesen.	87
Tabelle 5.21: Zusammenfassung der Ergebnisse für DVB/S(50 %/50 %)-Monolith Synthesen.	88
Tabelle 5.22: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO ₂ (P25)-DVB(100 %)-Komposite der Monolith Synthesen.	90
Tabelle 5.23: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO ₂ (P25)-DVB/PS(50 %/50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.	92
Tabelle 5.24: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO ₂ (T805)-DVB(100 %)-Komposite der Monolith Synthesen.	94
Tabelle 5.25: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO ₂ (T805)-DVB/PS(50 %/50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.	94
Tabelle 5.26: HSP von TiO ₂ (P25), TiO ₂ (T805) und DVB.	96
Tabelle 5.27: HSP und RED des ausgewählten Porogens für T805 NP (bzgl. der ersten Versuchsreihe (grau) und der zweiten Versuchsreihe (weiß), vgl. Tab. 5.26).	96
Tabelle 5.28: HSP und RED des ausgewählten Porogens für P25 NP (bzgl. der ersten Versuchsreihe (grau) und der zweiten Versuchsreihe (weiß), vgl. Tab. 5.26).	98
Tabelle 5.29: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO ₂ (P25)-DVB(100 %)-Komposite der Monolith Synthesen.	100
Tabelle 5.30: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO ₂ (P25)-DVB/PS(50 %/50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.	101
Tabelle 5.31: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO ₂ (T805)-DVB(100 %)-Komposite der Monolith Synthesen.	103
Tabelle 5.32: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO ₂ (T805)-DVB/PS(50 %/50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.	103
Tabelle 5.33: Zusammenfassung der Ergebnisse für TiO ₂ (P25)-DVB/VBS(50 %/50 %)-Komposite der Monolith Synthesen.	105
Tabelle 5.34: Analysenergebnisse der Proben: UG 10 (vor der Pyrolyse), UG 10_P (nach der Pyrolyse) und UG 10_P+Oleum (nach der Pyrolyse).	107
Tabelle 5.35: Analysenergebnisse der Proben: UG 10_TiO ₂ (vor der Pyrolyse) und UG 10_TiO ₂ _P (nach der Pyrolyse).	108
Tabelle 5.36: Analysenergebnisse der Proben: UG 10_O_TiO ₂ _P, UG 10_O_TiO ₂ _P1 und UG 10_O_TiO ₂ _P2.	110
Tabelle 5.37: Analysenergebnisse der Proben: PE 025 (vor der Pyrolyse) und PE 025_P (nach der Pyrolyse).	111
Tabelle 5.38: Analysenergebnisse der Proben: PE 025 O_P1 und PE 025 O_P2.	113

Tabelle 5.39: Analysenergebnisse der Proben: M 027, M 027 O_P1 und P M 027 O_P2 (LM: DMF).	114
Tabelle 5.40: Analysenergebnisse der Proben: M 028, M 028 O_P1 und P M 028 O_P2 (LM: DMF).	115
Tabelle 5.41: Analysenergebnisse der Proben: P19, P19 O_P1 und P19 O_P2 (LM: IPA/Toluol).	117
Tabelle 5.42: Analysenergebnisse der Proben: P26, P26 O_P1 und P26 O_P2 (LM: DMAc/Toluol).	118
Tabelle 5.43: Analysenergebnisse der Proben: P9, P9 O_P1 und P9 O_P2 (LM: 2-Butanol/Toluol).....	119
Tabelle 5.44: Analysenergebnisse der Proben: P13, P13 O_P1 und P13 O_P2 (LM: 2-Ethyl-1-Butanol).	121
Tabelle 5.45: Analysenergebnisse der Proben: P10, P10 O_P1 und P10 O_P2 (LM: 2-Butanol/Toluol).....	122
Tabelle 5.46: Analysenergebnisse der Proben: P14, P14 O_P1 und P14 O_P2 (LM: 2-Ethyl-1-Butanol).	123
Tabelle 6.1: Bindungsenergien. ^[150]	126
Tabelle 6.2: Berechneten HSP für die P25, P90, T805 und PF2 Nanopartikel der beiden Versuchsreihen.	130
Tabelle 6.3: Aufteilung der verwendeten LM in aprotische (polar und unpolar) und protische LM.	131
Tabelle 6.4: Verwendeten Konzentrationen bei der Goodwin Emulsionspolymerisation.....	135
Tabelle 6.5: Löslichkeit der verwendeten Monomere.	142
Tabelle 6.6: Vergleich der Ergebnisse der Monolith Synthesen ohne NP.	144
Tabelle 6.7: Vergleich der Ergebnisse der Monolith Synthesen mit P25 und T805 NP.	145
Tabelle 6.8: Zusammenfassung der besten Ergebnisse für TiO ₂ (P25)-NP-Komposite der Monolith Synthesen.	150
Tabelle 6.9: Zusammenfassung der besten Ergebnisse für TiO ₂ (T805)-NP-Komposite der Monolith Synthesen.	151
Tabelle 6.10: Zusammenfassung der Ergebnisse der Pyrolyse-Experimente.....	156
Tabelle 9.1: Porengrößenverteilung der Monolithe ohne und mit TiO ₂	178
Tabelle 9.2: Experimentell bestimmte Viskositäten und Brechungsindices.	183
Tabelle 9.3: Ergebnisse der <i>Solvent Optimizer</i> , sortiert nach RED (Auswahl).	186

9.3 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
BET	steht für die Nachnamen der Entwickler Brunauer, Emmett und Teller
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
CDMMVE	1,4-Cyclohexandimethanol-monovinylether
d. h.	das heißt
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVB	Divinylbenzol
EA	Elementar Analyse
EE	Ethylacetat
HBVE	4-Hydroxybutylvinylether
HSP	Hansen Solubility Parameters
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KPS	Kaliumperoxodisulfat
mg	Milligramm
NP	Nanopartikel
nm	Nanometer
o. g.	oben genannte
P25	AEROXIDE®TiO ₂ P25
P90	AEROXIDE®TiO ₂ P90
p.a.	für analytische Zwecke
PF 2	AEROXIDE®TiO ₂ PF2
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
S	Styrol
SDS	Natriumdodecylsulfat
s. o.	siehe oben
T805	AEROXIDE®TiO ₂ T805
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie

TGA	Thermogravimetrische Analyse
theor.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TiO ₂	Titandioxid
U/min	Umdrehungen pro Minute
VBS	Vinylbenzoesäure
VPS	Vinylphosphonsäure
VPSDME	VinylphosphonsäureDimethylester
vs.	versus
W	Watt

9.4 Zusätzliche Daten

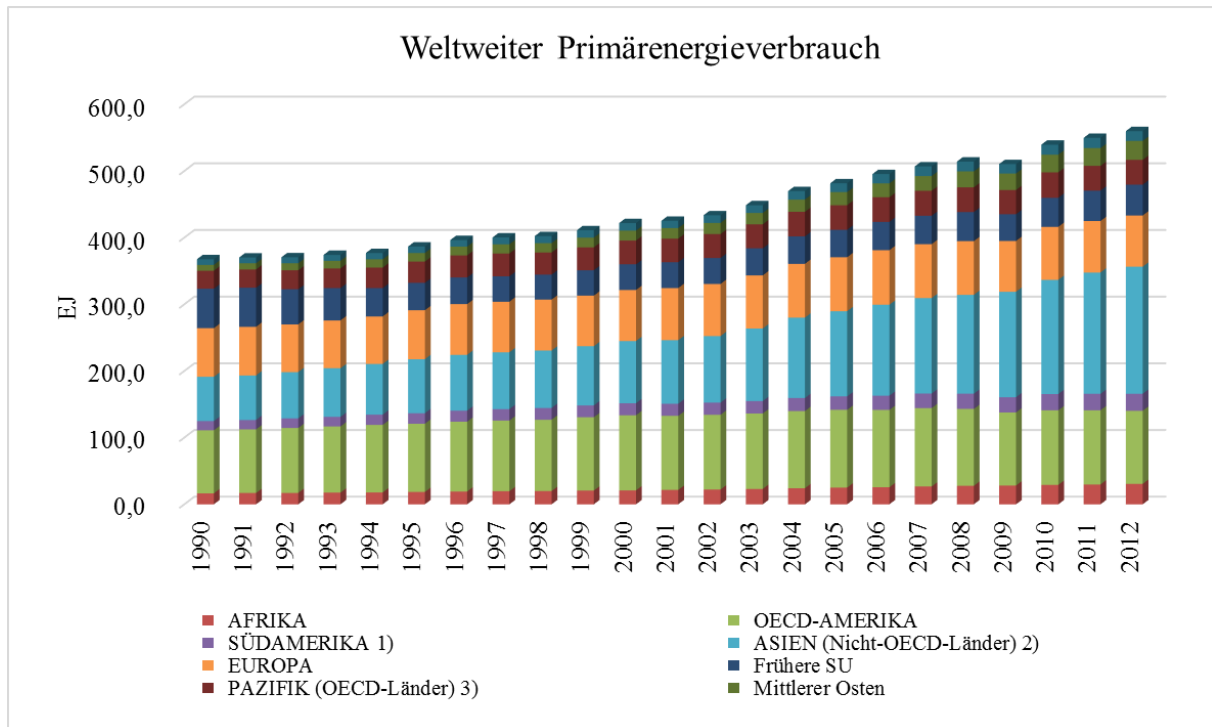


Abbildung 9.1: Weltweiter Primärenergieverbrauch von 1990 bis 2012 (1=ohne Chile, 2= ohne Mittlerer Osten, 3= umfasst Japan, Süd-Korea, Australien, Neuseeland).^[162]

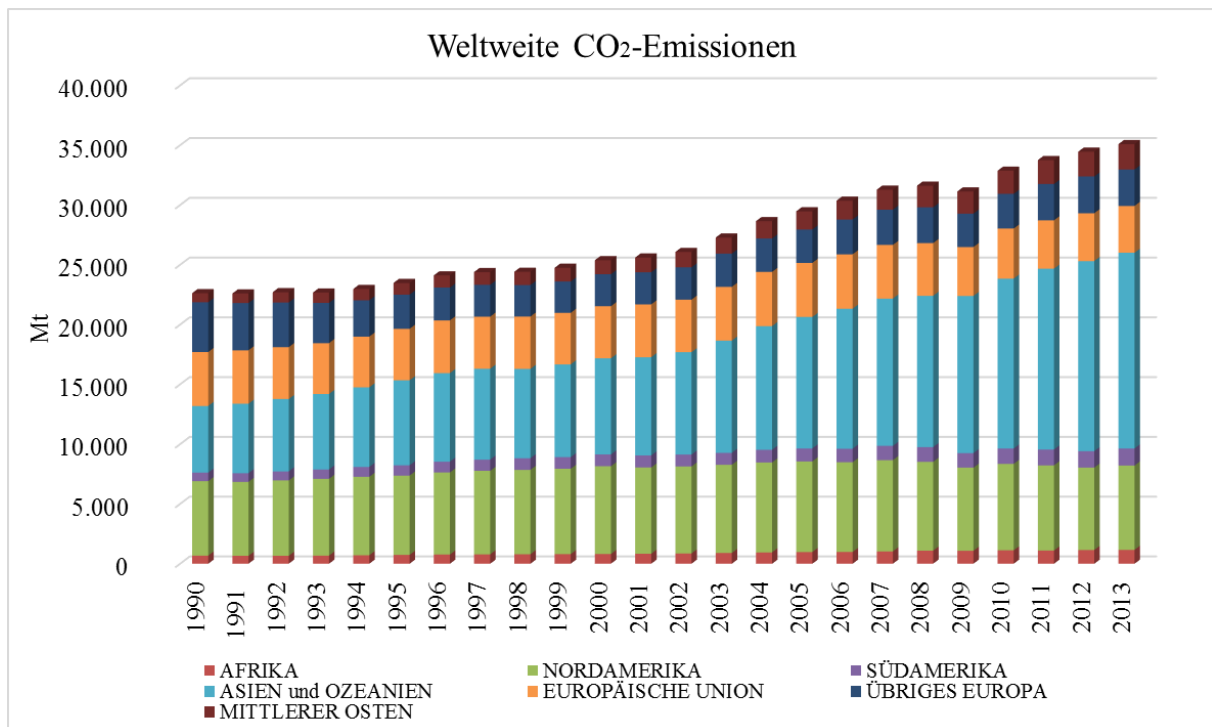


Abbildung 9.2: Weltweite CO₂-Emissionen von 1990 bis 2013.^[162]

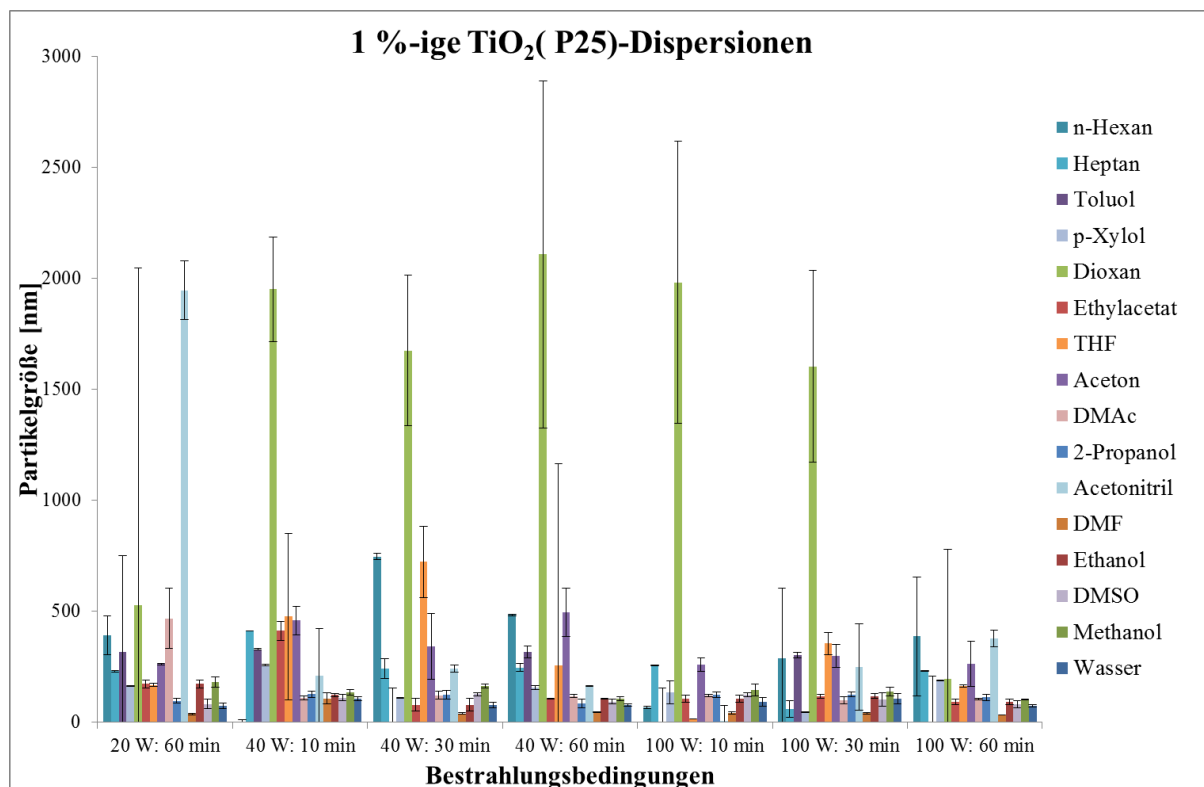


Abbildung 9.3: Ergebnisse der DLS-Messung der TiO₂(P25)-Proben nach dem Dispergieren unter variierenden Bedingungen.

Tabelle 9.1: Porengrößenverteilung der Monolithe ohne und mit TiO₂.

Probenbezeichnung	M 013		M 025	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g]	Porenvolumen [%]	Porenvolumen [ml/g]	Porenvolumen [%]
Unter 6	0,14	18	0,07	28
6-12	0,21	26	0,09	39
12-20	0,21	26	0,06	26
20-80	0,24	30	0,02	7
Probenbezeichnung	M 014		M 026	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g]	Porenvolumen [%]	Porenvolumen [ml/g]	Porenvolumen [%]
Unter 6	0,005	19	0,002	31
6-12	0,007	26	0,002	35
12-20	0,006	25	0,001	19
20-80	0,007	30	0,001	15

Probenbezeichnung	M 015		M 027	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,11	11	0,02	12
6-12	0,14	15	0,03	16
12-20	0,14	15	0,02	15
20-80	0,54	59	0,09	57
Probenbezeichnung	M 016		M 028	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,06	15	0,01	6
6-12	0,03	8	0,02	8
12-20	0,10	26	0,02	12
20-80	0,19	51	0,14	74
Probenbezeichnung	M 017		M 029	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,01	16	0,09	0,09
6-12	0,01	19	0,12	0,12
12-20	0,01	16	0,13	0,13
20-80	0,03	50	0,52	0,52
Probenbezeichnung	M 018		M 030	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,01	3	0,002	21
6-12	0,02	7	0,002	23
12-20	0,04	13	0,001	16
20-80	0,21	76	0,003	40
Probenbezeichnung	M 019		M 031	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,08	15	0,06	11
6-12	0,10	19	0,09	15
12-20	0,08	16	0,08	14

20-80	0,25	50	0,36	61
Probenbezeichnung	M 020		M 032	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,03	5,8	0,02	5,1
6-12	0,04	9,7	0,03	9,2
12-20	0,06	13	0,04	12
20-80	0,31	72	0,26	74
Probenbezeichnung	M 021		M 033	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,12	19	0,03	35
6-12	0,17	27	0,03	40
12-20	0,17	26	0,01	19
20-80	0,18	28	0,01	6
Probenbezeichnung	M 022		M 034	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,002	33	0,0010	35
6-12	0,002	33	0,0009	33
12-20	0,001	16	0,0004	15
20-80	0,001	18	0,0005	17
Probenbezeichnung	M 023		M 035	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,003	27	0,003	28
6-12	0,003	28	0,003	28
12-20	0,001	15	0,001	15
20-80	0,003	29	0,003	29
Probenbezeichnung	M 024		M 036	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,003	32	0,005	33

6-12	0,003	31	0,005	32
12-20	0,001	15	0,002	15
20-80	0,002	21	0,003	20
Probenbezeichnung	VT 1		VT 2	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,086	9	0,022	8
6-12	0,123	13	0,049	18
12-20	0,143	15	0,074	27
20-80	0,596	63	0,124	46
Probenbezeichnung	VT 5		VT 6	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,038	11	0,017	6
6-12	0,050	15	0,030	11
12-20	0,049	15	0,040	15
20-80	0,193	58	0,181	67
Probenbezeichnung	VT 19		VT 20	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,081	9	0,025	4
6-12	0,112	13	0,053	9
12-20	0,124	14	0,083	14
20-80	0,579	65	0,428	73
Probenbezeichnung	P 5		P 1	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,024	11	0,085	10
6-12	0,034	16	0,119	13
12-20	0,033	15	0,132	15
20-80	0,125	58	0,549	62

Probenbezeichnung	P 26		VT 23	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g]	[%]	Porenvolumen [ml/g]	[%]
Unter 6	14	0,001	34	34
6-12	32	0,001	33	32
12-20	34	0,001	13	16
20-80	19	0,001	19	18
Probenbezeichnung	P6		P2	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g]	[%]	Porenvolumen [ml/g]	[%]
Unter 6	0,009	7	0,023	5
6-12	0,013	9	0,053	11
12-20	0,016	12	0,077	16
20-80	0,098	72	0,322	68
Probenbezeichnung	P 16		P 9	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g]	[%]	Porenvolumen [ml/g]	[%]
Unter 6	0,023	0,029	0,029	0,023
6-12	0,051	0,057	0,057	0,051
12-20	0,073	0,074	0,074	0,073
20-80	0,445	0,251	0,251	0,445
Probenbezeichnung	P 19		P 26	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g]	[%]	Porenvolumen [ml/g]	[%]
Unter 6	0,013	14	0,013	14
6-12	0,028	32	0,028	32
12-20	0,030	34	0,030	34
20-80	0,017	19	0,017	19
Summe	0,088	100	0,088	100
Probenbezeichnung	P 11		P 13	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g]	[%]	Porenvolumen [ml/g]	[%]
Unter 6	0,104	16	0,061	12
6-12	0,156	24	0,078	15

12-20	0,165	25	0,075	15
20-80	0,236	36	0,301	58
Summe	0,661	100	0,515	100
Probenbezeichnung	P 12		P 14	
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]		Porenvolumen [ml/g] [%]	
Unter 6	0,002	29	0,020	6
6-12	0,002	31	0,039	11
12-20	0,001	18	0,052	14
20-80	0,001	22	0,255	70
Summe	0,006	100	0,366	100
Probenbezeichnung	P 10			
Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [ml/g] [%]			
Unter 6	0,012	20		
6-12	0,016	27		
12-20	0,017	29		
20-80	0,013	23		
Summe	0,057	100		

Tabelle 9.2: Experimentell bestimmte Viskositäten und Brechungsindices.

Lösungsmittel	η [cP], $T = 20\text{ °C}$	η [cP], $T = 25\text{ °C}$	n , $T = 25\text{ °C}$
50 % 2-Butanol / 50 % Toluol	0,64	0,54	1,4436
50 % 2-Propanol / 50 % Toluol	0,79	0,68	1,4376
50 % DMAc / 50 % Toluol	0,66	0,64	1,4697

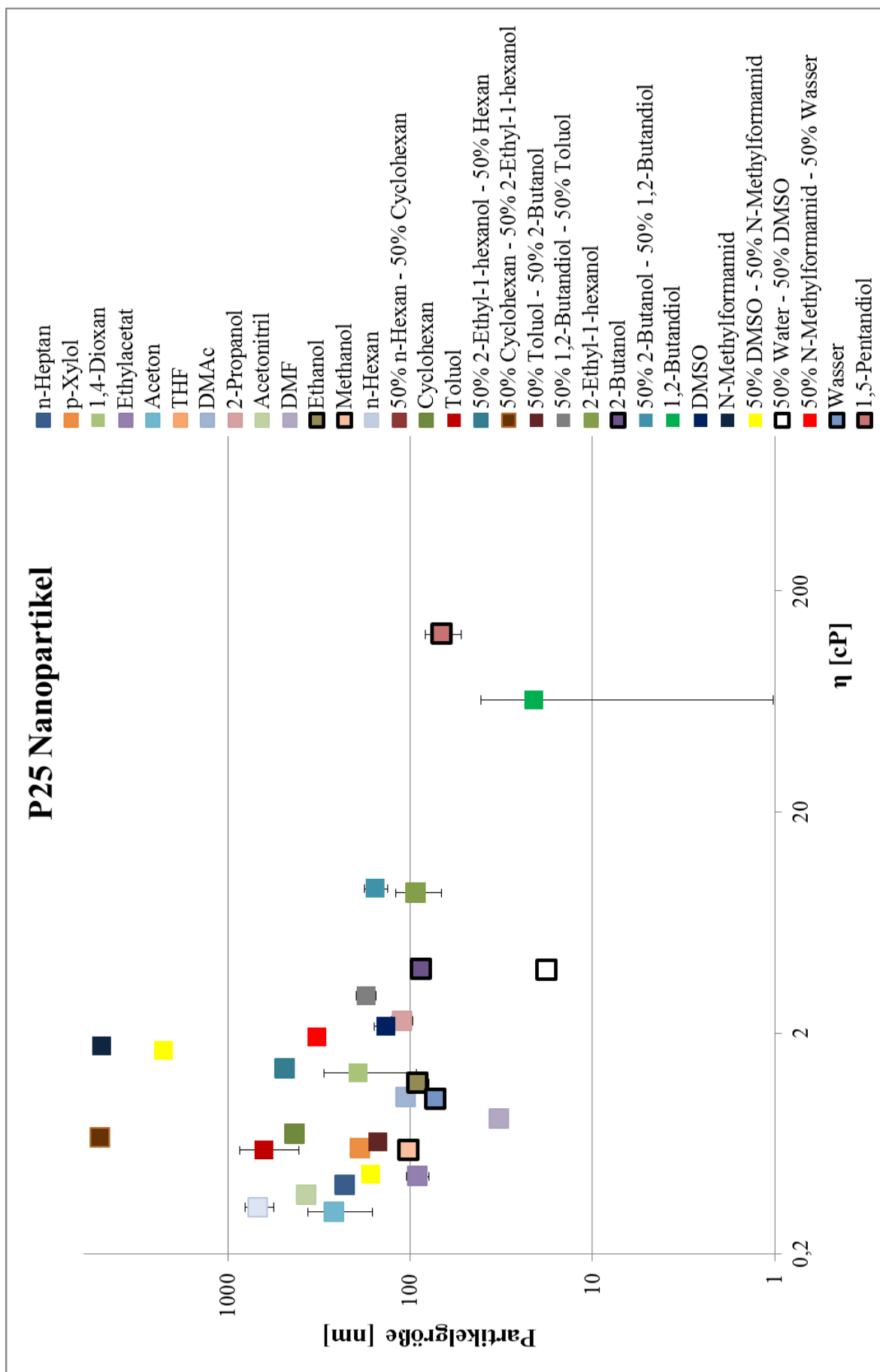


Abbildung 9.4: Auftragung der P25-Partikelgröße gegen dynamischen Viskosität. Stabile Dispersionen haben eine schwarze Kontur.

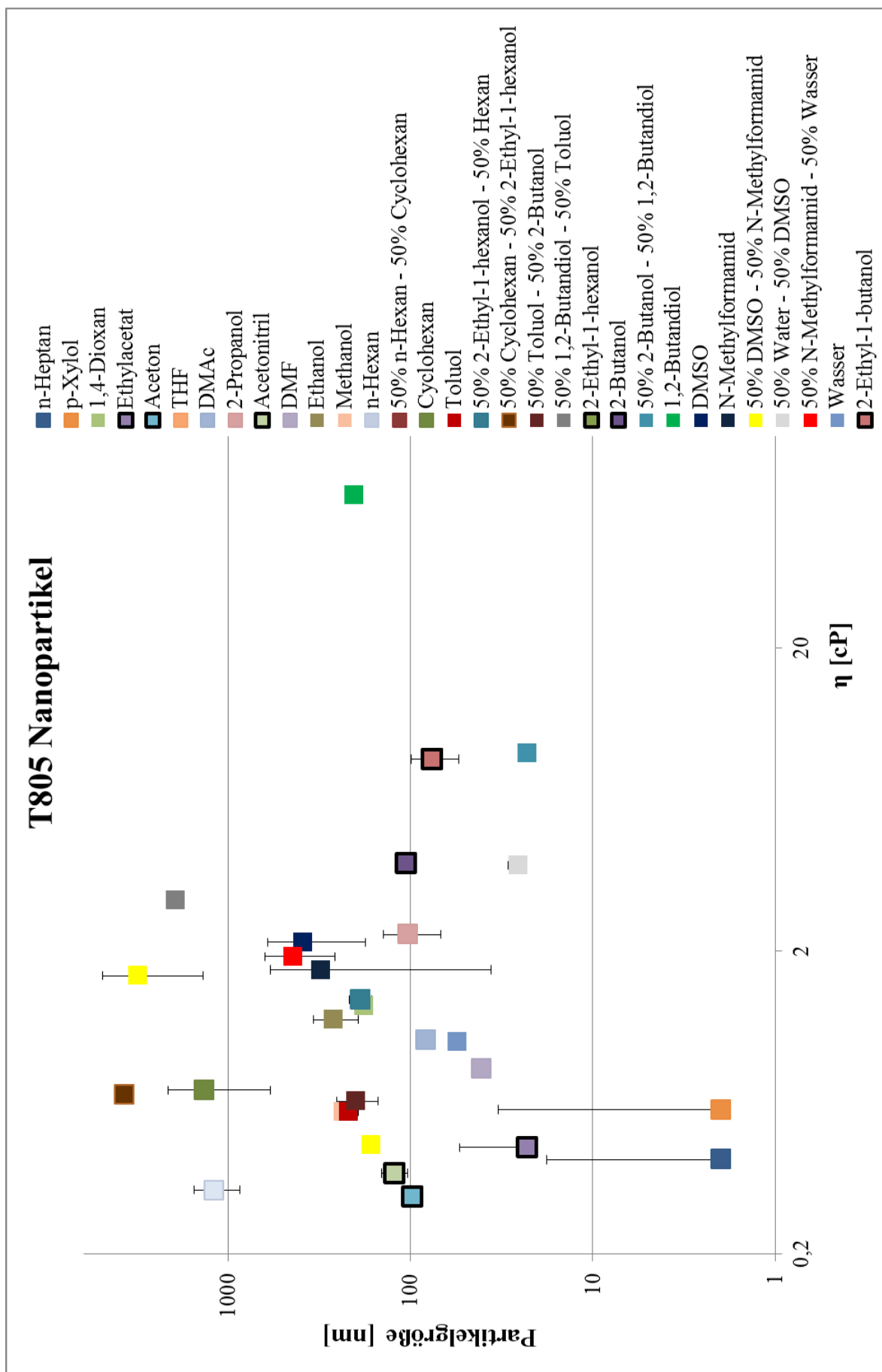


Abbildung 9.5: Auftragung der T805-Partikelgröße gegen dynamischen Viskosität. Stabile Dispersionen haben eine schwarze Kontur.

Tabelle 9.3: Ergebnisse der *Solvent Optimizer*, sortiert nach RED (Auswahl).

Lösungsmittel	δ D [MPa ^{0.5}]	δ P [MPa ^{0.5}]	δ H [MPa ^{0.5}]	RED
T805 NP: 1. Versuchsreihe				
Isovaleraldehyd	14,7	9,5	5,0	0,22
Valeronitril	15,3	11,0	4,8	0,24
tert. Butyl-Isocyanid	14,7	10,5	3,0	0,25
2-Nitro-2-Methylpropan	15,2	10,4	3,4	0,29
Chlormethan	15,3	9,9	3,9	0,30
1,1-Difluorethan	14,9	9,3	2,9	0,36
1-Nitro-2-Methylpropan	15,7	10,6	3,9	0,37
Trifluormethan	14,4	8,7	6,3	0,38
Bromoacetylen	15,7	9,9	5,6	0,40
Methylisocyanat	15,6	11,5	2,5	0,45
Propylenoxid	15,2	8,6	6,7	0,47
Propionsäurechlorid	16,1	10,3	5,3	0,48
Acryloylchlorid	16,2	11,6	5,4	0,50
Hexanal	15,8	8,4	5,3	0,52
Allyldiglycolcarbonat	15,7	8,6	6,9	0,56
Ethenon	15,4	7,3	5,8	0,59
4-Heptanon	15,8	7,6	4,9	0,60
Tripentylphosphat	16,0	7,8	5,3	0,62
2-Methylbutyraldehyd	15,5	6,7	4,5	0,65
2-Methylpentanal	15,7	6,4	4,5	0,71
Decannitril	16,0	6,4	3,8	0,77
Bromodifluormethan	16,6	6,8	4,8	0,82
Chloroacetaldehyd	16,2	14	9	0,86
Nitroethylen	16,3	16,6	5	0,92
1,2-Dichlorethan	18	7,4	4,1	1,09
2-Methylvalericsäure	15,8	4,9	10,6	1,21
Acetophenon	18,8	9	4	1,22
PF2 NP: 1. Versuchsreihe				
Taurin	19,1	19,3	24,6	0,09
Methansulfonsäure	18,7	20,7	23,8	0,19
Laevo-Arabinose	18,1	14,9	24,4	0,22
Tetracyclin	19,9	20,6	21,9	0,27
Quercetin	21,1	14,4	24,6	0,34
Zitronensäure	18,1	12,1	25,8	0,39
Biuret	20	14,6	18,8	0,44
Sorbitol	17,6	12,3	28,7	0,47
Glycerin	17,4	11,3	27,2	0,49
P25 NP: 2. Versuchsreihe				
Malonsäure	17,7	11,4	24,7	0,33
Methylhydroperoxid	15	15	30	0,36
Oxalsäure	17	17	26	0,39
Maleinsäure	17,9	10,4	23,1	0,43
D-(-)-Fructose	18,5	13,5	22,0	0,53
Glutarsäure	17,2	9,6	20,0	0,56

1,5-Pentandiol	17,0	9,0	19,8	0,58
P90 NP: 2. Versuchsreihe				
Gallussäure	20,5	8,2	21	0,36
Adrenalin	20,5	8,7	19,9	0,41
Brenzcatechin	20,4	9,6	19,9	0,44
Pyromellitsäure	20,1	10,2	19,9	0,47
2,6-Diaminopyridin	20,6	10,2	16,2	0,59
Triethanolamin	17,3	7,6	21	0,60
T805 NP: 2. Versuchsreihe				
Acetonoxim	16,3	3,7	10,9	0,23
Isovaleriansäure	16,4	4,1	10,7	0,38
Ricinusöl	15,9	4,6	12	0,54
Butansäure	15,7	4,8	12	0,64
1-Heptanol	16	5,3	11,7	0,68
3-Heptanol	15,9	5,4	11,7	0,72
Kiefernöl	15,6	3	9,8	0,74
Leucin	16,2	5,4	12,0	0,80
Nonansäure	16,6	4,6	9,4	0,92
Vinylcrotonat	15,9	5	9	1,00
Caprinsäure	16,2	4,5	8,6	1,09
2-Ethyl-1-Butanol	15,8	4,3	13,5	1,11

Berechnungen zur Pickering Emulsionspolymerisation

Polymer:

d=Polymerdurchmesser = 20 µm = $2 \cdot 10^{-5}$ m

V=Volumen der eingesetzten Lösung (aus Styrol & DVB) = 13 ml = $1,3 \cdot 10^{-5}$ m³

Berechnung des Volumens (V) der Polymerkugel:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$V_{\text{(Polymerkugel)}} = 4,1888 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3$$

Berechnung der Anzahl (N) der entstehenden Polymerkugeln:

$$N = \frac{\text{Volumen der eingesetzten Lösung}}{\text{Volumen einer Polymerkugel}}$$

$$N_{\text{(Polymer)}} = 3,1035 \cdot 10^9 \text{ Stück}$$

Berechnung des Oberfläche (A) einer Polymerkugel:

$$A = \pi r^2$$

$$A_{\text{(Polymerkugel)}} = 3,1416 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$$

Nanopartikel:

P 90: d = 50 nm (DLS) bzw. 15 nm (REM)

P 25: d = 100 nm (DLS) bzw. 30 nm (REM)

Berechnung der Oberfläche (A) eines Nanopartikels:

$$A = \pi r^2$$

P 90: $A_{(DLS)} = 1,9635 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$

P 25: $A_{(DLS)} = 7,8540 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$

$A_{(REM)} = 1,7671 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$

$A_{(REM)} = 7,0686 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$

Berechnung der Nanopartikelanzahl (N) um eine Polymerkugeln zu bedecken:

$$N = \frac{\text{Oberfläche der Polymerkugel}}{\text{Oberfläche des Nanopartikels}}$$

$N_{(P90, DLS)} = 1,6023 \cdot 10^5 \text{ Stück}$

$N_{(P25, DLS)} = 4 \cdot 10^4 \text{ Stück}$

$N_{(P90, REM)} = 1,7778 \cdot 10^6 \text{ Stück}$

$N_{(P25, REM)} = 4,4444 \cdot 10^5 \text{ Stück}$

Berechnung der gesamten Nanopartikelmenge (F) um alle entstehenden Polymerkugel zu bedecken:

$$F(\text{Gesamt}) = \text{Anzahl der NP auf einer Polymerkugel} * \text{Anzahl der Polymerkugeln}$$

$F_{(P90, DLS)} = 4,9727 \cdot 10^{14} \text{ Stück}$

$F_{(P25, DLS)} = 1,2414 \cdot 10^{14} \text{ Stück}$

$F_{(P90, REM)} = 5,5174 \cdot 10^{15} \text{ Stück}$

$F_{(P25, REM)} = 1,3793 \cdot 10^{15} \text{ Stück}$

Berechnung des Volumens von den eingesetzten Nanopartikel:

Masse (7%) = 1,0 g

Masse (17%) = 2,5 g

Masse (29 %) = 5 g

$\rho(\text{TiO}_2) = 4,24 \text{ g/cm}^3$

$$V(\text{Nanopartikel}) = \frac{\text{Masse (NP)}}{\rho (\text{NP})}$$

$V(7\%) = 0,23585 \text{ cm}^3 = 2,3585 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$

$V(17\%) = 0,58962 \text{ cm}^3 = 5,8962 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$

$V(29\%) = 1,1793 \text{ cm}^3 = 1,1793 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

Berechnung des Volumens (V) eines Nanopartikels:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

P 90: d = 50 nm (DLS) bzw. 15 nm (REM)

P 25: d = 100 nm (DLS) bzw. 30 nm (REM)

$$V_{(P90, DLS)} = 6,5450 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$$

$$V_{(P25, DLS)} = 5,2360 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3$$

$$V_{(P90, REM)} = 1,7671 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$$

$$V_{(P25, REM)} = 1,4137 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$$

Berechnung der Anzahl (N) der eingesetzten Nanopartikel:

$$N = \frac{\text{Volumen der eingesetzten Nanopartikel}}{\text{Volumen eines Nanopartikels}}$$

Theor. 7%:	$N_{(P90, DLS)} = 3,6035 \cdot 10^{15} \text{ St.}$	$N_{(P25, DLS)} = 4,5044 \cdot 10^{14} \text{ St.}$
	$N_{(P90, REM)} = 1,3347 \cdot 10^{17} \text{ St.}$	$N_{(P25, REM)} = 1,6683 \cdot 10^{17} \text{ St.}$
Theor. 17%:	$N_{(P90, DLS)} = 9,0087 \cdot 10^{15} \text{ St.}$	$N_{(P25, DLS)} = 1,1261 \cdot 10^{15} \text{ St.}$
	$N_{(P90, REM)} = 3,3367 \cdot 10^{17} \text{ St.}$	$N_{(P25, REM)} = 4,1708 \cdot 10^{17} \text{ St.}$
Theor. 29%:	$N_{(P90, DLS)} = 1,8018 \cdot 10^{16} \text{ St.}$	$N_{(P25, DLS)} = 2,2523 \cdot 10^{15} \text{ St.}$
	$N_{(P90, REM)} = 6,6736 \cdot 10^{17} \text{ St.}$	$N_{(P25, REM)} = 8,3419 \cdot 10^{17} \text{ St.}$

Berechnung des Verhältnisses von eingesetzten zu benötigten Nanopartikeln:

$$n = \frac{\text{Anzahl der eingesetzten Nanopartikel}}{\text{Anzahl der benötigten Nanopartikel}}$$

Es werden zur vollständigen Bedeckung des Polymers benötigt:

$$F_{(P90, DLS)} = 4,9727 \cdot 10^{14} \text{ Stück}$$

$$F_{(P25, DLS)} = 1,2414 \cdot 10^{14} \text{ Stück}$$

$$F_{(P90, REM)} = 5,5174 \cdot 10^{15} \text{ Stück}$$

$$F_{(P25, REM)} = 1,3793 \cdot 10^{15} \text{ Stück}$$

Und es wurden eingesetzt:

Theor. 7%:	$N_{(P90, DLS)} = 3,6035 \cdot 10^{15} \text{ St.}$	$N_{(P25, DLS)} = 4,5044 \cdot 10^{14} \text{ St.}$
	$N_{(P90, REM)} = 1,3347 \cdot 10^{17} \text{ St.}$	$N_{(P25, REM)} = 1,6683 \cdot 10^{17} \text{ St.}$
Theor. 17%:	$N_{(P90, DLS)} = 9,0087 \cdot 10^{15} \text{ St.}$	$N_{(P25, DLS)} = 1,1261 \cdot 10^{15} \text{ St.}$
	$N_{(P90, REM)} = 3,3367 \cdot 10^{17} \text{ St.}$	$N_{(P25, REM)} = 4,1708 \cdot 10^{17} \text{ St.}$
Theor. 29%:	$N_{(P90, DLS)} = 1,8018 \cdot 10^{16} \text{ St.}$	$N_{(P25, DLS)} = 2,2523 \cdot 10^{15} \text{ St.}$
	$N_{(P90, REM)} = 6,6736 \cdot 10^{17} \text{ St.}$	$N_{(P25, REM)} = 8,3419 \cdot 10^{17} \text{ St.}$

Und es ergeben sich folgende Verhältnisse:

Theor. 7%:	$n_{(P90, DLS)} = 7,25$	$n_{(P25, DLS)} = 3,63$
	$n_{(P90, REM)} = 24,19$	$n_{(P25, REM)} = 120,95$
Theor. 17%:	$n_{(P90, DLS)} = 18,12$	$n_{(P25, DLS)} = 9,07$
	$n_{(P90, REM)} = 60,48$	$n_{(P25, REM)} = 302,39$
Theor. 29%:	$n_{(P90, DLS)} = 36,23$	$n_{(P25, DLS)} = 18,14$
	$n_{(P90, REM)} = 120,96$	$n_{(P25, REM)} = 604,79$

9.5 Liste der verwendeten Chemikalien

Substanz	Reinheit	Hersteller
Aceton	p.a.	Fluka
Acetonitril	p.a.	Merck
Acetophenon	ReagentPlus®, 99 %	Sigma Aldrich
AEROXIDE®TiO ₂ P25	-	Evonik
AEROXIDE®TiO ₂ P90	-	Evonik
AEROXIDE®TiO ₂ PF2	-	Evonik
AEROXIDE®TiO ₂ T805	-	Evonik
Azo- <i>bis</i> -isobutyronitril	-	Fluka
1,2-Butandiol	≥ 98 %	Fluka
2-Butanol	ReagentPlus®, ≥ 99 %	Sigma Aldrich
Cyclohexan	AnalaR NORMAPUR	VWR Chemicals
1,4-Cyclohexandimethanol-monovinylether	> 99 %	BASF
N,N-Dimethylacetamid	> 98 %	Fluka
Dimethylformamid	reinst.	AppliChem
Dimethylsulfoxid	p.a.	Merck
1,4-Dioxan	p.a.	Merck
Divinylbenzol	Isomerengemisch, 80 %, tech.	Merck
Ethanol	p.a.	VWR Chemicals
Ethylacetat	p.a.	Fluka
2-Ethyl-1-butanol	98 %	Merck
2-Ethyl-1-hexanol	< 99,6 %	Sigma Aldrich
Glycerin	wasserfrei, p.a.	Merck
<i>n</i> -Heptan	p.a.	AppliChem
Hexadecan	> 99 %	Sigma Aldrich
<i>n</i> -Hexan	anhydrous, 95%	Sigma Aldrich
4-Hydroxybutylvinylether	> 99 %	BASF
Kaliumperoxodisulfat	-	VWR Chemicals
Methanol	p.a.	VWR Chemicals
<i>N</i> -Methylformamid	99 %	Sigma Aldrich
Natriumchlorid	-	Merck
Natriumdodecylsulfat	-	Merck
1,5-Pentandiol	≥ 97 %	Sigma Aldrich
2-Propanol (Isopropanol)	99,99 %	Fisher Scientific
Schwefelsäure rauchend mit ca. 65% freiem SO ₃	reinst.	Merck
Styrol	ReagentPlus®, ≥ 99 %	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran	p.a.	Merck
Toluol	99,8 %	Acros Organics
Triethylenamin	p.a.	Fluka
Vinylbenzoesäure	96 %	Sigma Aldrich
Vinylphosphonsäure	> 90 %	BASF
VinylphosphonsäureDimethylester	> 99 %	BASF
<i>p</i> -Xylol	p.a.	Merck

9.6 Publikationsliste

9.6.1 Publikationen

Teile dieser Dissertation sind, beziehungsweise werden in folgenden Fachzeitschriften publiziert:

J. U. Wieneke, B. Kommoß, O. Gaer, I. Prykhodko, M. Ulbricht

Systematic investigation of dispersions of unmodified inorganic nanoparticles in organic Lösungsmittels with focus on the Hansen solubility parameters

Ind. Eng. Chem. Res. **2012**, 51, 327-334.

O. Mechling, C. Erdmann, M. Ulbricht

Preparation of stable dispersions of unmodified and modified TiO₂ nanoparticles in consideration of Hansen Solubility Parameters

Wird demnächst eingereicht.

9.6.2 Poster

06. 2011, Granada

O. Mechling, M. Ulbricht

Porous titanium dioxide nanocomposite materials

European Polymer Congress 2011 - XII GEP conference

10. 2011, Essen

O. Mechling, M. Ulbricht

Porous titanium dioxide nanocomposite materials

Mitgliederversammlung der CeNIDE

03. 2011, Sorrento

O. Mechling, M. Ulbricht

Porous titanium dioxide nanocomposite materials

3rd International Conference on Multifunctional, Hybrid & Nanomaterials

07. 2013, Essen

O. Mechling, M. Ulbricht

Porous titanium dioxide nanocomposite materials

29th Summerschool on Membrane Technology - EMS Summerschool 2013

9.7 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

9.8 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Poröse Polymer- und Kohlenstoff-basierte TiO₂ Nanokomposite ”

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Juli 2015

9.9 Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Mathias Ulbricht danke ich ganz besonders für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, wissenschaftliche Betreuung, zahlreiche interessante Diskussionen und wertvolle Anregungen. Außerdem möchte ich mich für die Überlassung des spannenden Forschungsthemas sowie die gewährten Freiheiten und die stetige Unterstützung bedanken.

Herrn Prof. Dr. Christian Mayer danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Ferner möchte ich mich auch beim Forschungsprojekt *NETZ* und beim Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Förderung bedanken. Auch danke ich der Firma *Evonik* für die Zurverfügungstellung von TiO₂ Nanopartikel.

Weiterhin danke ich meinen Arbeitskreiskolleginnen und –kollegen, sowie den Mitarbeitern des Fachbereiches “Technischen Chemie“ für die gute Zusammenarbeit und eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. Bei Inge Danielzik, Claudia Schenk, Tobias Kallweit und Roswitha Nordmann-Silberg möchte ich mich bedanken, da sie mich bei organisatorischen Herausforderungen stets unterstützt haben. Für ihren Einsatz und das Interesse an meiner Arbeit danke ich den Studenten Kai Li und Christian Erdmann sowie dem Auszubildenden Matthias Koppelberg ganz herzlich.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Smail Boukercha möchte ich mich für die Anfertigung der REM-Aufnahmen und bei Frau Anna Ivanova für die Durchführung der TG-Analyse bedanken.

Herrn Dr. Hans Orthner und Frau Malin Kummer möchte ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Pyrolyseexperimente danken.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei meiner Familie, im Besonderen bei meinen Eltern, sowie meinem Mann für bedingungslose Unterstützung und großes Verständnis. Es hat mir stets Mut und Kraft gegeben, alle Anstrengungen erfolgreich bewältigen zu können.